

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※

※ 含多硫電荷轉移錯合物之製備、物性及結構研究（IV） ※

※

※ Preparative, Physical, and Structural chracterization of ※

※ Multi-Sulfur on Charge-Transfer Complexes (IV) ※

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

執行單位：淡江大學化學系

中華民國九十年二月 日

摘要

本研究製備了一系列的大環鎳金屬錯合物 $[\text{NiL}^{\text{R}}]\text{Cl}_2$ ($\text{L}^{\text{R}} = 1,8\text{-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}, \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)，然後用之與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{dpt} = \text{cis-1,2-diphenylethene-1,2-dithiolate}$) 反應，生成一系列 hexaaza 大環金屬陽離子和 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 自由基陰離子的錯合物。並以 X-ray 單晶繞射法決定出四個錯合物的晶體結構，即： $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, 1; \text{C}_2\text{H}_5, 2$)， $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, 3$) and $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}, 4$)。此外，還製備出 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, 5; \text{CH}_3, 6$)。我們對這一系列的錯合物做了一些物性測量，包括：紅外線光譜，溶液紫外-可見光譜以及 SQUID 磁感率等。其紅外線光譜顯示 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 物種，在所有的錯合物中，皆以電荷為 -1 之陰離子的形式存在。晶體結構亦顯示：四個錯合物中的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子的幾何結構，基本上相同。錯合物 1、2 和 3 之陽離子的中心金屬處於四配位之接近正方平面的 NiN_4 環境中；錯合物 4 之陽離子中心金屬則處於六配位之扭曲八面體的 NiN_6 環境中。錯合物 1 和 2 中的陽離子和陰離子，經由 $\text{N} \cdots \text{S}$ 的短接觸連結起來；錯合物 3 和 4 的陽離子和陰離子，則分離的相當遠。磁感率測量顯示：所有的錯合物皆遵守 Curies-Weiss's 定律，並具有小的 θ 值。這表示在低溫下，錯合物內有微弱的反鐵磁作用。此反鐵磁作用可能是由， $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子間的 $\text{Ni} \cdots \text{S}$ 接觸所引起的。

關鍵詞： 多硫化合物，大環鎳金屬錯合物，電荷轉移錯合物，晶體結構，磁性。

ABSTRACT

Macrocyclic metal complexes $[\text{NiL}^{\text{R}}]\text{Cl}_2$ ($\text{L}^{\text{R}} = 1,8\text{-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}, \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) have been synthesized and reacted with $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{dpt} = \text{cis-1,2-diphenylethene-1,2-dithiolate}$) to form various complexes of the hexaaza macrocyclic metal cations with the $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ radical anion. Four structures of the complexes have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, *i.e.* $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, **1**; C_2H_5 , **2**), $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$, **3**), and $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, **4**). In addition, $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, **5**; CH_3 , **6**) have been prepared. Physical properties of the complexes, including infrared spectra, solution uv-visible spectra, and SQUID magnetic susceptibilities have been measured. The infrared spectra suggest that the $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ species in the complexes exist only as monoanion. The crystal structures shows that the geometries of the $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ anions are essentially identical in the four complexes. The metal atoms of the cations are four-coordinated with a nearly square-planar NiN_4 environment in **1**, **2**, and **3**, but is six-coordinated with a distorted octahedral NiN_6 geometry in **4**. The cations and anions are connected through short $\text{N} \cdots \text{S}$ contacts, however, are well-separated in **3** and **4**. The magnetic susceptibility measurements reveal that all the complexes obey Curies-Weiss's law with small negative θ values, indicating weak antiferromagnetic interactions at low temperatures. The antiferromagnetic interactions might result from $\text{Ni} \cdots \text{S}$ contacts between $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ anions.

Key Words: Bis(dithiolato)metalates; hexaaza macrocyclic metal cations; charge-transfer complexes; crystal structures; magnetic properties.

壹、緒論

材料科學一直是國內外科學家所熱衷的研究領域之一，他們期望能瞭解、掌握材料的物性與結構之間的關係，進而能充分應用材料的特性。材料分子表現出高導電性或特殊磁性，· · 等等方面的現象，直接反映出其應用的潛在性。而針對具有高導電性、甚至於超導現象、或是具有磁性的分子材料研究，直至今日仍持續發展中。磁性材料在電子工程方面以至於日常生活上，都是不可或缺的物质。依其使用的範圍，可分成軟性與硬性兩類。軟性磁性物質具有易於磁化與易於去磁化的特性，可作為製造馬達、發電機核心或作為記錄(磁片、CD、卡帶) 方面的材料；相對地硬性磁性物質具有不易於磁化與不易去磁化的特性，可用於製造電話、擴大器、接收器方面的材料。正因為磁性材料的應用範圍如此廣泛，所以近來有許多的科學家紛紛投入了磁性物質的研究領域。

自從 1962 年 Melby⁽¹⁾ 等人發現了 TCNQ (TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane) 的一些鹽類具有導電性質後，從此便加速了有機導體材料方面的發展。就在試圖製備新的有機導體材料之時，Miller⁽²⁾ 等人發現具有 1-D(一度空間) 結構的 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNQ}]^-$ 具有變磁性之後，使得科學家嘗試去製備以分子為基礎的鐵磁性物質 (molecular-based ferromagnets)。首先 Miller 等人改用較小的陰離子來製備，如：DDQ⁻⁽³⁾、 $[\text{C}(\text{CN})_3]^{-(4)}$ ，但可惜都無法得到具有鐵磁性的化合物，在一些理論支持下改用較小的陰離子 $[\text{TCNE}]^{-(5)}$ (TCNE = tetracyanoethylene)，終於合出第一個具有鐵磁性的分子物質

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ [\text{TCNE}]^-$ ，發現具有 $\cdots \text{D}^+ \text{A}^- \text{D}^+ \text{A}^- \cdots$ 之 1-D 交錯堆疊和在低於 5K 時具有 3-D 的鐵磁基態。

而當時指引 Miller 等人的理論基礎有三個⁽⁶⁾：

1. 由 McConnell⁽⁷⁾在 1963 年所提出的：若自由基擁有較大正或負的 π -自旋密度，則可能經由相鄰分子間的 Heitler-London 自旋交換，而使得系統具有鐵磁基態。
2. 也是由 McConnell 提出，但經由 Breslow 加以擴充的模型：一個由陽離子自由基和陰離子自由基所形成的 1-D 交錯堆疊直鏈，若具有虛 (virtual) 的三重 (triplet) 激發態可和基態混合 (admiring)，則系統可能呈現鐵磁性偶合。
3. 由 Mataga 和 Ovchinnikov 所提議的理論⁽⁸⁾：具有非常高之自旋多重度 (very high spin multiplicity) 的大分子，可能分子本身即形成鐵磁性磁疇 (domain)，而顯現出 3-D 的整體 (bulk) 鐵磁性。

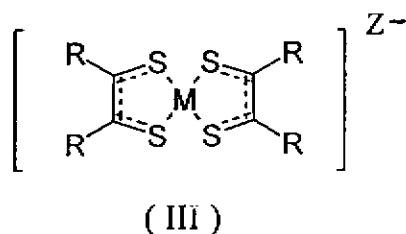
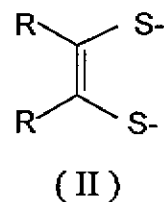
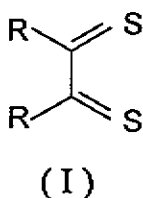
1989 年 Miller⁽⁶⁾等人又將陰離子換成 $[\text{M}(\text{mnt})_2]^-$ ($\text{mnt}^{2-} = \text{maleonitriledithiolate}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pt}$)，合成出具有 $\cdots \text{D}^+ \text{A}^- \text{A}^- \text{D}^+ \cdots$ 一維堆疊的晶體結構，且具有鐵磁交換的現象。

此雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物與之前的 TCNQ、TCNE 在分子和電子結構上有些共同特徵，分別為：

- (1) 陽離子或陰離子甚至於二者具有平面的分子結構以及垂直分子平面的 π 或 d_z^2 軌域。
- (2) 在固體中有“低維”的堆疊構造存在。

而 $[\text{M}(\text{mnt})_2]^-$ 是雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物的一種，所謂雙

(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物是由金屬與具有1,2-雙取代乙二硫酮(1,2-disubstituted ethyldithiodiketone) (I)或順-1,2-雙取代烯-1,2-雙硫醇(cis-1,2-disubstituted ethylene-1,2-dithiolate)雙陰離子(II)的配位基所構成。一般是以(III)式表示之：



其中R可以是H, CF₃, CN, C₆H₅, CH₃, C₂H₅等, R-C=C-R也可以是苯環或雜環的一部份。在雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物中我們很難去決定中心金屬的氧化態(oxidation state),例如：在[Ni(S₂C₂R₂)₂]中金屬的形式氧化態為“+4”或“0”,完全視配位基是(I)式或(II)式而定。

早在1955年Bähr及Schleitzer就已成功合出R=CN之鈹的雙硫代烯錯合物,即[Pd(mnt)₂]²⁻,但當時尚未能瞭解其結構,所以這類錯合物並不被科學家所注意。直到1962年Schrauzer⁽⁹⁾等人成功製備出R=C₆H₅之鎳的雙硫代烯錯合物Ni(dpt)₂之後, Schrauzer⁽¹⁰⁾、Gray⁽¹¹⁻¹²⁾和Davison⁽¹³⁻¹⁴⁾等三個研究群又陸續合成出一系列各種金屬(M = Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Fe)及不同的取代基(R=CH₃, C₆H₅, CN, H, CF₃)的雙

(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物之後，這類錯合物才逐漸受到重視，並對於錯合物性質加以研究⁽¹⁵⁻¹⁶⁾。

許多金屬的1,2-雙硫代烯錯合物 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-Z}$ ($M=Ni、Pd、Pt$)具有平面的結構，並可以擁有不同的價態($Z=0\sim4$ ，較常見的為 $Z=0, 1, 2$)。而且不同價態之間可以相當容易地互相轉變，它們能與多種有機和無機分子或陽離子形成錯合物。許多這類的錯合物有著“低維”的固態結構和混合價態的電子結構⁽¹⁷⁾，在導電性⁽¹⁷⁻¹⁹⁾及磁性⁽¹⁹⁾等物理性質上也有引人注目的表現。

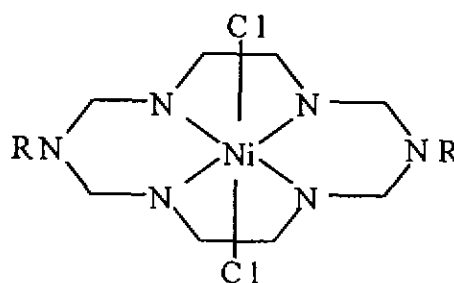
雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物在光譜上的另一特性是：在近紅外光範圍內有較強的吸收⁽¹⁵⁾(例如： $R=H, CF_3, Alkyl$ ； $z=0, 1$ ； $\lambda_{max}=715-780nm^{(19)}$)，使得應用在光電材料上有潛在的發展性。自從1982年光碟唯讀記憶體(CD-ROM；Compact Disc Read Only Memory)成功運用在雷射唱片及碟影片等電子視聽器材上，使得科學家著手開始發展及研究可以寫和讀的WORM(Write Once Read Many)和EDRAW(Erasable Direct Read After Write)光學儲存媒體。光學儲存媒體較目前廣泛使用的磁碟可有更大的儲存密度和容量，由於需要藉著半導體雷射(發射約780-840nm的雷射光)來作為訊號記錄與讀取的工具，所以必須使用在雷射光波長有強烈吸收的物質⁽¹⁹⁻²⁰⁾來做為光學儲存媒體的材料，由於許多雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物在近紅外光區均有強烈吸收發生⁽²¹⁻²²⁾，基於此方面的可應用性已經引起科學家們的注意，其中又以取代基為 $R=C_6H_5$ 之鎳的1,2-雙硫代烯錯合物研究較多。

取代基為 $R=C_6H_5$ 之鎳的 1,2-雙硫代烯錯合物在近年來的一些後續研究⁽²³⁾中發現，在其取代基苯環上接不同的取代基時可調整它在近紅外光區的吸收波長，如此在作為光學儲存媒體上比其它的雙硫代烯錯合物的應用範圍更寬廣。並且它還有其他方面的特性，如：作為抗氧化劑或接長碳鏈使之成為液晶等，所以雖然其取代基苯環所引起的立體障礙問題⁽²⁴⁻²⁶⁾，限制它形成分子間具面對面(face-to-face)堆疊的固態結構，且離子間的排列呈分離狀態，使得它呈現與具平面構形的雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物(如： $[Ni(mnt)_2]^{-2}$)相異的性質，我們還是因它的後續發展性對它產生興趣。

在 Miller⁽²⁾、Hoffman⁽²⁷⁻²⁸⁾等人發現一些二環戊二烯金屬與 TCNQ 的錯合物具有特殊磁性之後。在一些後續學者的研究當中，Ballester 等人又將陽離子換成大環陽離子(macrocyclic cation)，包括 cyclam⁽²⁹⁾ 和 L^R ⁽³⁰⁻³¹⁾ 兩種(cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane ; L^R = 1,8-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane)來和 TCNQ 進行反應。

1996 年 Shan⁽³²⁾等人又以大環金屬錯合物和 $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ 合成出 $[NiL^R][Ni(mnt)_2]$ ($R=C_2H_4OH$)。其實大環金屬錯合物早在 1988 年 Wang 等人就已成功合出，這類錯合物常在側鏈氮原子上接一些官能基，如：amine, hydroxyl, carboxylic, nitrile 等，通常不同的官能基會影響錯合物的性質⁽³³⁻³⁵⁾。而接於大環結構碳原子上的取代基(如：phenyl, pyridyl, amine . .)亦會影響金屬離子的配位。這類的大環鎳金屬錯合物的特性是在反應中相當高的熱穩定性(thermodynamic

stability)，另外大環上的鎳在配位上仍有兩個位置可供配位基鍵結，而在鎳之平面配位與六配位環境當中的平衡可能是配位基是否能鍵結到金屬的軸位置的重要因素之一。在本研究選擇具六個不同的取代基 ($R = C_2H_4OH, C_2H_5, C_3H_6OH, C_2H_4CN, CH_2C_6H_5, CH_3$) 之一系列的大環錯合物 $[NiCl_2L^R](IV)$ 與雙(順-1,2-雙苯基乙烯-1,2-雙硫醇基)鎳(-1)



(IV)

(bis (cis-1,2-diphenylethylene-1,2-dithiolato) nickelate (- 1) ; $[Ni(dpt)_2]^{-1}$)反應，而獲得 $[NiL^R]^{2+}$ 與 $[Ni(dpt)_2]^{-1}$ 的錯合物。並對這些錯合物的物性，包括結構、磁性、紅外線光譜及紫外-可見光光譜等性質，加以測量及討論。

貳、實驗

一、試劑

本實驗所使用的藥品依序列於表一。

表一、使用化學藥品之中英文名稱及廠牌

中文名稱	英文名稱	廠牌
安息香	benzoin	日本和光
十硫化四磷	phosphorus pentasulfide	日本和光
1,4-二氧雜環己烷	1,4-dioxine	日本和光
六水合氯化鎳	nickel chloride hexahydrate	日本和光
二氯甲烷	dichloromethane	皓峰
甲苯	toluene	皓峰
二甲基亞砷	dimethyl sulfoxide	日本和光
對-苯二胺	p-phenylenediamine	日本和光
溴化肆-正-丁基銨	tetra-n-butylammonium bromide	Fluka
甲醇	methanol	中國石油
丙酮	acetone	中國石油
乙二胺	ethylenediamine	日本和光
甲醛	formaldehyde	Acros
乙醇胺	ethanolamine	日本和光
苯甲胺	benzylamine	日本和光
乙胺	ethylamine	日本和光
3-胺基丙腈	3-aminopropionitrile	日本和光

續表一、使用化學藥品之中英文名稱及廠牌

3-胺基-1-丙醇	3-amino-1-propanol	日本和光
甲胺	methylamine	日本和光
乙醚	ether	純正化學
二甲基甲醯胺	N,N-dimethyl formamide	日本和光
氰甲烷	acetonitrile	皓峰

以上均採用一級試藥，直接應用於合成。而溶劑如：甲醇、丙酮則蒸餾後再使用。溶液光譜分析所使用的二甲基亞砷，採用HPLC 級之試藥。

二、合成步驟

(1) (1,8-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane) nickel

(II)($\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, C_2H_5 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) :

本合成方法是仿照 Hay et al.⁽³⁶⁾和 Suh et al.⁽³⁷⁾等人之合成方法。

先將六水合氯化鎳($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(11.5 克 , 0.049 莫耳) , 溶於 50 毫升的甲醇中。在冰浴攪拌的條件之下 , 將乙二胺 (ethylenediamine)(6.8 毫升 ; 0.1 莫耳) , 甲醛 (formaldehyde)(20 毫升 ; 36%) 及各取代基所需的胺類 (amine)(0.1 莫耳 ; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, CH_3) 慢慢地依序加入。然後讓溶液迴餾 24 小時 , 得到粉紅色的沉澱物。過濾後以少許甲醇沖洗 , 乾燥之。產率大約在 72~80 % 之間。

(2) $\text{Ni}(\text{dpt})_2$ 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$:

本合成是仿照 Schrauzer 和 Mayweg⁽³⁸⁾的方法製備。

取 50 克 (0.24 莫耳) 的安息香 (benzoin) 及 75 克 (0.34 莫耳) 的十硫化四磷 (phosphorus pentasulfide) 在 350 毫升的 1,4-二氧雜環己烷 (1,4-dioxane) 中迴餾二小時 , 冷卻至室溫後過濾 , 得一溶液。再取 25 克 (0.1 莫耳) 六水合氯化鎳 ($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) , 溶於 50 毫升的水中。兩者混合迴餾二小時 , 冷卻至室溫後過濾 , 得黑色沉澱物。以甲苯 (toluene) 或二氯甲烷 (dichloromethane) 再結晶 , 可得黑色晶體 $\text{Ni}(\text{dpt})_2$ 。產率

35%，熔點 288~289 °C(文獻值：292 °C)。

再將 Ni(dpt)_2 (0.57 克) 和對-苯二胺(p-phenylenediamine)(0.3 克) 溶於 2 毫升熱的二甲基亞砜(DMSO)溶劑中，得到一紅棕色的溶液。再將此溶液逐滴滴入 0.767 克的溴化肆-正-丁基銨(tetra-n-butylammonium bromide)溶在 50 毫升甲醇溶液中，立即可得到紅棕色沉澱。冷卻至室溫並過濾，再以丙酮(10 毫升)和甲醇(25 毫升)再結晶。過濾並乾燥之，即得 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni(dpt)}_2]$ 之紅棕色細小晶體。產率為 80 %。

(3) $[\text{NiL}^R][\text{Ni(dpt)}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5$) :

將 NiCl_2L^R ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) 42 毫克(0.1 毫莫耳)及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni(dpt)}_2]$ 157.2 毫克(0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氰甲烷：甲醇 = 1 : 1)加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的一半，在室溫下靜置冷卻。一至二天後過濾，得紅棕色針狀晶體，可用乙醚清洗之。

NiCl_2L^R ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) 38.8 毫克以相同步驟反應亦可得紅棕色針狀晶體。

(4) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni(dpt)}_2]_4$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) :

將 NiCl_2L^R ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 44.8 毫克(0.1 毫莫耳)及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni(dpt)}_2]$ 157.2 毫克(0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氰甲烷：甲醇 = 1 : 1)加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的

一半，在室溫下靜置冷卻。一至二天後可得紅棕色針狀晶體，過濾並用乙醚沖洗之。

(5) $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$)

將 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 51.2 毫克 (0.1 毫莫耳) 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 157.2 毫克 (0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氯甲烷：甲醇 = 1 : 1)加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的一半，在室溫下靜置冷卻。一至二天後過濾，並用乙醚沖洗，得紅棕色針狀晶體。

$\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$) 36 毫克以相同步驟反應亦可得紅棕色針狀晶體。

(6) $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) :

將 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 43.8 毫克 (0.1 毫莫耳) 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 157.2 毫克 (0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氯甲烷：甲醇 = 1 : 1)加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的一半，在室溫下靜置冷卻，一至二天後過濾，並用乙醚沖洗之，得紅棕色針狀細小晶體。要得到較好的晶體必須在溶劑中加入 2~3 毫升的二甲基甲醯胺 (DMF)，使晶體能慢慢生成。

三、儀器設備

(1)紅外線光譜(Infrared Spectroscopy)

使用儀器：BIO-RAD FTS-40 傅氏紅外線光譜儀。

測量方式：待測樣品經乾燥後與適量的溴化鉀均勻研磨後壓片測之。

使用範圍：波長範圍由 4000cm^{-1} 至 400cm^{-1} 。

(2)元素分析(Elemental Analysis)

使用儀器：Heraeus Elemental Analysis(國科會南部貴重儀器使用中心)。

使用範圍：測定化合物中碳、氫、氮三種元素的含量。

(3)紫外-可見-近紅外光譜(UV-VIS-NIR Spectroscopy)

使用儀器：Shimadzu UV3101 PC UV/VIS/NIR

測量方式：精稱樣品後，溶入二甲基亞砜中以體積量瓶標定，以光徑為一公分之石英槽吸收光譜。

測量條件：

測量方式	吸收
波長範圍	1100nm~260nm
狹縫選擇	2
掃描速度	240 nm/min
基線校正	二甲基亞砜

(4)X-ray 晶體結構測定

使用儀器：Siemens P4 單晶 X-RAY 繞射儀

使用波長：0.71073Å

繞射資料收集使用程式(data collection)：XSCAN Ver. 2.1⁽³⁹⁾

繞射資料計算(solution)程式：SHELXS-86⁽⁴⁰⁾

繞射資料校正(refinement)程式：SHELXS-93⁽⁴¹⁾

(5)磁感率(Magnetic Susceptibility)

使用儀器：Quantum Design MPMS SQUID Magnetometer(國科會新竹貴重儀器使用中心)

測量方式：研磨成粉末測量磁性。

使用範圍：溫度範圍 2-300K 。

使用條件：5000 高斯。

計算方法⁽⁴²⁻⁴³⁾：

$$\chi_g = M / (H \cdot g)$$

$$\chi_m = \chi \cdot M_w$$

$$\chi_c = \chi_m - \chi_{dia}$$

$$\mu_{eff} = 2.282(\chi_c T)^{1/2}$$

以上各項所代表之意義及其單位：

M：樣品的磁化強度(emu)(intensity of magnetization)

H：外加磁場(高斯)

g : 測試樣品重量(克)

M_w : 分子量

χ_g : 樣品的克磁感率(emu/克)

χ_m : 莫耳磁感率(emu/克)

χ_{dia} : 由 pascal 常數計算得之磁感率(emu/莫耳)

χ_c : 校正之莫耳磁感率(emu/莫耳)

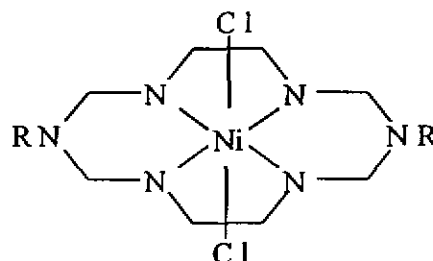
T : 溫度(K)

μ_{eff} : 有效磁距(B.M.)

參、結果與討論

一、一般性質：

本研究所製備的一系列做為起始物之大環鎳金屬錯合物 ($\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$) 的基本架構如下圖所示：



各個大環鎳金屬錯合物之 IUPAC 命名均已列在表二，其顏色、外觀及熔點等一般性質則列在表三。這些大環鎳金屬錯合物均易溶於水和甲醇。在水溶液中，錯合物會由粉紅色的八面體錯合物 (octahedral complex) ($\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$) 解離成橘黃色的平面錯合物 (planar complex) ($[\text{NiL}^{\text{R}}]^{2+}$)⁽³⁶⁾。

大環鎳金屬錯合物和 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 反應所生成的錯合物之一般性質列於表四。生成物為顏色深淺不同的紅棕色固體，可溶於丙酮和氘甲烷等溶劑，在這些溶劑中呈現與固體相近的顏色。

金屬雙硫代烯錯合物在外觀顏色上一般會因其所帶電荷價數的不同而有不同的顏色，就本研究所討論的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-z}$ 而言，當 $z=0$ 時為綠色，當 $z=1$ 時為紅棕色，而本研究所合成的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 之大環鎳金屬錯合物的顏色在晶體時為暗黑色，磨成粉末時偏向於 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$

的紅棕色。

在合成錯合物時，有些取代基(如 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 CH_3 和 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 的大環鎳金屬錯合物與 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 的反應，只要溶液一經混合大約三到四個小時就有沉澱生成，往往得到的針狀晶體太小、太薄，而不能測晶體結構。在溶劑中加入一些高沸點的二甲基甲醯胺(DMF)後，取代基為 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ 的反應就能使沉澱出產物的時間變慢，但 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 和 CH_3 的取代基仍很快就沉澱出產物，這也是 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 和 CH_3 的取代基反應無法得到好的晶體來測結構的緣故。

表二、大環鎳金屬錯合物 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ 之 IUPAC 命名

取代基(R)	IUPAC 命名
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Dichloro-[3,10-bis(2-hydroxyethyl-1,3,5,8,10,12-hexahexaazacyclotetradecane)nickel(II)]
C_2H_5	Dichloro-[3,10-bis(ethyl-1,3,5,8,10,12-hexahexaazacyclotetradecane)nickel(II)]
$\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	Dichloro-[3,10-bis(3-hydroxypropyl-1,3,5,8,10,12-hexahexaazacyclotetradecane)nickel(II)]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$	Dichloro-[3,10-bis(2-cyanoethyl-1,3,5,8,10,12-hexahexaazacyclotetradecane)nickel(II)]
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Dichloro-[3,10-bis(benzyl-1,3,5,8,10,12-hexahexaazacyclotetradecane)nickel(II)]
CH_3	Dichloro-[3,10-bis(methyl-1,3,5,8,10,12-hexahexaazacyclotetradecane)nickel(II)]

表三、大環鎳金屬錯合物之一般性質

化合物	顏色	外觀	熔點(°C)
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	粉紅色	粉末	251~252
$[\text{NiCl}_2\text{L}_{\text{R}}](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	粉紅色	粉末	250~251
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	粉紅色	粉末	260~261
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 1\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	粉紅色	粉末	238~239
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	粉紅色	粉末	271~272
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{CH}_3)$	粉紅色	粉末	254~255

表四、大環鎳金屬錯合物與 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 形成錯合物之一般性質

化合物	顏色	外觀	熔點(°C)
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	紅棕色	針狀	272
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	紅棕色	針狀	268
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	紅棕色	針狀	240
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	紅棕色	針狀	251
$[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	紅棕色	片狀	261
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$	紅棕色	片狀	225

二、元素分析：

本研究所製備的大環鎳金屬錯合物與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 起始物的元素分析結果列於表五。其中，部分之大環鎳金屬錯合物可能含有結晶水。在比較時，需加入適當數目的結晶水，才能使計算值與實驗值相符合。

大環鎳金屬錯合物與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 所生成的最終產物之元素分析結果列於表六。從元素分析的結果可以知道計算值與實驗值相符合，含有氰甲烷溶劑之錯合物是由已解出的 X-ray 結構得知溶劑的存在。

表五、 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 與大環鎳金屬錯合物之元素分析結果

化合物	C %		H %		N %	
	計算	實驗	計算	實驗	計算	實驗
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$	67.25	67.45	7.18	7.05	1.78	1.75
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	34.32	34.00	7.20	7.23	20.01	19.84
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	51.59	51.42	6.69	6.79	16.41	16.47
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	36.30	36.43	7.87	7.81	21.17	21.33
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 1\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	36.08	36.02	7.79	7.82	18.03	18.30
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	37.62	37.27	6.54	6.58	25.07	25.17
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{CH}_3)$	32.55	32.80	7.38	7.42	22.78	23.01

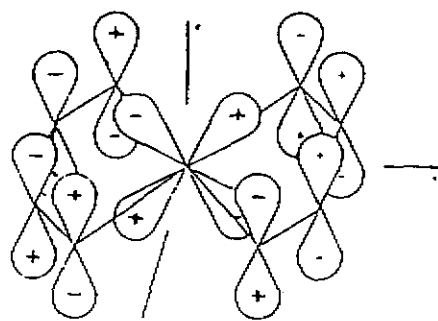
表六、錯合物之元素分析結果

錯合物名稱	C %		H %		N %	
	計 算	實 驗	計 算	實 驗	計 算	實 驗
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	56.97	56.88	5.05	5.03	7.38	7.21
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	61.31	61.20	4.86	4.81	5.50	5.42
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	58.20	57.96	5.15	5.11	7.54	7.38
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	62.51	62.39	6.18	6.33	3.69	3.66
$[\text{NiL}^R(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	57.86	57.55	4.86	4.84	9.12	9.06
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$	57.62	57.41	4.83	4.82	6.11	5.89

三、紅外線光譜

這類 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ 錯合物的紅外線光譜，在 Schrauzer 和 Mayweg⁽⁴⁴⁾ 的研究中，發現 $\nu(C=C)$ 會隨著錯合物負電荷的增加而增加。而 Adams 和 Cornell⁽⁴⁵⁾ 的研究中指出 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ ($R=H, CF_3$) 的 $\nu(Ni-S)$ 亦隨著錯合物負電荷的增加而減少，Siimann 和 Fresco⁽⁴⁶⁾ 甚至完成了 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ ($M=Ni, Pd, Pt$) 的 normal-coordinate analysis，但對於 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ 中改變 z 和 R 對紅外線光譜的影響仍沒有一個有系統的方法。直到 Schläpfer 和 Nakamoto⁽⁴⁷⁾ 才以彈性係數 (force constant ; K) 形式對改變 z 和 R 對紅外線光譜的影響有所陳述。

Schrauzer 和 Mayweg⁽⁴⁴⁾ 曾以分子軌域的觀點來對不同價數之鎳的雙硫代烯錯合物 $[Ni(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ ($z=0, 1, 2$) 的紅外線振動光譜加以解釋，標定其中中性錯合物最低能量未佔有電子的分子軌域 (the lowest unoccupied MO ; LUMO) 為 $3b_{2g}$ 軌域



$3b_{2g}$ 軌域圖

$3b_{2g}$ 軌域是由金屬的 $3d_{xz}$ 軌域和配位基的 π 軌域所組成，其中的 C、C 之間為鍵結形式(bonding type)而 C、S 之間與 Ni、S 之間則為反鍵結形式(antibonding type)。當還原時，增加的電子填入 $3b_{2g}$ 軌域，會使得 C、C 之間的鍵結增強，而 C、S 之間與 Ni、S 之間的鍵結減弱，所以相對地 $\nu(C=C)$ 增加，反之 $\nu(C-S)$ 和 $\nu(Ni-S)$ 減少。而 Schläpfer 和 Nakamoto⁽⁴⁷⁾ 的研究中，當中性錯合物還原時會使得 $K(C=C)$ 增加而 $\nu(C=C)$ 增加； $K(C-S)$ 、 $K(Ni-S)$ 減少而 $\nu(C-S)$ 和 $\nu(Ni-S)$ 減少，在這兩種的方法中可得到相同的結果。

而本研究中對於起始物及製備的大環陽離子之 $[Ni(dpt)_2]^{-1}$ 錯合物所測量的紅外線光譜，則列於附錄之圖 S 一~圖 S 十四。

對於錯合物一些振動頻率主要是依據 Schläpfer 和 Nakamoto⁽⁴⁷⁾ 所作的計算來加以標定，在錯合物中 $\nu(C=C)$ 大約是在 $1454\sim 1458\text{cm}^{-1}$ 之間(見表七)，與起始物 $\{Bu_4N[Ni(dpt)_2]\}$ 所得到的值 1456cm^{-1} (文獻值： 1459.9cm^{-1})相近；而 $\nu(C-S)$ 大約是在 $864\sim 870\text{cm}^{-1}$ 之間，與起始物 $\{Bu_4N[Ni(dpt)_2]\}$ 所得到的值 868cm^{-1} (文獻值： 870cm^{-1})相近。與中性錯合物 $[Ni(dpt)_2]$ 比較， $\nu(C=C)$ 有增加的趨勢，而 $\nu(C-S)$ 有減少的趨勢，與前面所討論的相符合。所以錯合物中 $Ni(dpt)_2$ 分子是以 -1 價態存在於結構中，所以相對的大環陽離子應為 +2 價態。

此外，在錯合物中的 $1166\sim 1168\text{cm}^{-1}$ 之間的吸收峰應為 $\nu(C-Ph)+\nu(C-S)$ 之吸收標定(文獻值： 1172cm^{-1})。

表七、錯合物與中性 $\text{Ni}(\text{dpt})_2$ 之 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 、 $\nu(\text{C}-\text{S})$ 、 $[\nu(\text{C}-\text{Ph}) + \nu(\text{C}-\text{S})]$ 比較

錯合物	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{Ph}) + \nu(\text{C}-\text{S})$
$\text{Ni}(\text{dpt})_2$	1366	892	1173
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$	1456	868	1167
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	1455	869	1166
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	1454	868	1166
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	1456	866	1167
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	1456	870	1166
$[\text{NiL}^R(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	1456	867	1168
$[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2](\text{R}=\text{CH}_3)$	1458	864	1167

四、晶體結構

本研究所得到的大環陽離子之 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 錯合物有 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) 1、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) 2、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 3 及 $[\text{NiL}^R(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 4 共四個晶體結構。其中 1 與 2 為相同結構(isostructural)的錯合物，均為電子施體之陽離子與電子受體之陰離子合成的 1:2 錯合物。4 亦是 1:2 的錯合物，但其大環陽離子的配位情形(見後討論)與 1 和 2 不同。而 3 則是另一不同的結構。四個晶體的結構資料列於表八。至於 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 5； $\text{R}=\text{CH}_3$ 6) 由於多次反覆的養晶仍沒有得到可測結構的晶體，因此沒有得到這兩個錯合物的結構。

(1) $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) 1

化合物 1 屬於 1:2 的錯合物，其含原子標號之 ORTEP 圖示於圖一，而原子位置、等價熱參數、鍵長及鍵角等相關資料則列於附錄之表 S 二~表 S 四。

大環陽離子之中心金屬 Ni2 位於對稱中心點，由大環上配位基的四個二級(secondary)氮原子(N1, N3, N1A, N3A)配位其上，形成平面的構型，大環配位基則呈現椅狀構型(見圖二)。Ni2 到配位氮原子的距離(1.914(4)Å, 1.939(3)Å)與其他具有四配位之大環陽離子錯合物結構 $[\text{NiL}^R](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)⁽³⁷⁾ (1.931(2)Å, 1.927(2)Å)、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)⁽⁴⁸⁾ (1.919(2)Å, 1.929(2)Å)和 $[\text{NiL}^R]$

$\text{Q}i_2(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)^{(49)}$ (1.933(3)Å, 1.938(3)Å) 中的距離相近。大環陽離子上 $\text{O}1\cdots\text{N}2$ 距離為 2.955Å (距離小於其原子之凡得瓦半徑和) (見圖三(b))，顯示有分子內的氫鍵作用。陰離子內的中心金屬 $\text{Ni}1$ 其配位環境為扭曲的平面四邊形 (distorted square-planar)，以兩個二硫烯配位基上的四個硫原子配位其上 (Ni-S 鍵長 2.1333(13)Å~2.1420(12)Å；兩相鄰配位硫原子與中心金屬 $\text{Ni}1$ 的角度為 $89.22(5)^\circ\sim 90.66(5)^\circ$)，所形成之兩個五元環其最佳平面間夾角為 $6.91(16)^\circ$ 。兩個五元環與四個苯環皆為平面 (原子偏離大約 0.003~0.047Å) (見附錄之表 S 五)。陰離子上同側苯環最佳平面間夾角為 $66.33(18)^\circ$ 和 $67.68(17)^\circ$ ，可能是苯環上碳原子上的氫在堆疊上相互排斥所造成的結果⁽⁵⁰⁾。

由檢視結構中分子之原子間的距離來看，發現在 $\text{N}3\cdots\text{S}3\text{A}$ 距離為 3.302Å (距離小於其原子的凡得瓦半徑和) (見圖三(a))，顯示有分子間的氫鍵作用。在 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{mnt})_2](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})^{(48)}$ 結構中 (分子間： $\text{N}\cdots\text{S}$ 距離為 3.468(2)Å；分子內： $\text{O}\cdots\text{N}$ 距離為 2.871(3)Å) 一樣具有分子間與分子內的氫鍵。圖四是化合物 1 其晶胞內容沿 a 軸的立體瞰圖，藉由圖五可知兩相鄰 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 陰離子 (兩中心金屬距離為 6.509Å) 交替一個大環陽離子沿著 a 軸形成 $\cdots(2\text{A}^-)\text{D}^{2+}(2\text{A}^-)\text{D}^{2+}\cdots$ 的重覆排列。陰離子的 NiS_4 與陽離子的 NiN_4 最佳平面間的夾角為 33.2° 。

2. $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)_2$

化合物 2 亦屬於 1:2 的錯合物，其含原子標號之 ORTEP 圖示於圖六，而原子位置、等價熱參數、鍵長及鍵角等相關資料列於附錄之表

S 七~表 S 九。

由表八的單晶結構資料中可以知道 2 和 1 為同晶構(isostructural)的錯合物。大環陽離子之中心金屬 Ni2 位於對稱中心點，由大環上配位基的四個二級氮原子(N1, N3, N1A, N3A)配位其上，形成平面的構型，大環配位基則呈現椅狀構型(見圖二)。Ni2 到配位氮原子的距離(1.920(5)Å, 1.921(5)Å)與化合物 1 的距離相近。陰離子內的中心金屬 Ni1 其配位環境為扭曲的平面四邊形，以兩個二硫烯配位基上的四個硫原子配位其上(Ni-S 鍵長 2.134(2)Å~2.147(2)Å；兩相鄰配位硫原子與中心金屬 Ni1 的角度為 89.27(8)°~90.75(8)°)，所形成之兩個五元環其最佳平面間夾角為 5.03(25)°。兩個五元環與四個苯環皆為平面(原子偏離大約 0.007~0.049Å)(見附錄之表 S 十)，陰離子之同側苯環最佳平面夾角 66.71(27)°和 63.78(28)°。

圖七為化合物 2 其晶胞內容沿 a 軸之立體瞰圖，和化合物 1 相似的情形，在化合物 2 中發現在 N3-H··S3A 有分子間的氫鍵作用(N3-S3 距離為 3.307Å)(類似於圖三(a))。化合物 2 和化合物 1 有相似情況的晶體排列(比較圖四和圖七)，陰離子的 NiS₄ 與陽離子的 NiN₄ 最佳平面間的夾角為 32.6°。

3. [Bu₄N]₂[NiL^R][Ni(dpt)₂]₄ (R=C₃H₆OH) 3

化合物 3 其含原子標號之 ORTEP 圖示於圖八，其原子位置、等價熱參數、鍵長及鍵角等相關資料列於附錄之表 S 十二~表 S 十四。其不對稱單元(the asymmetric unit)是由一個[Bu₄N]⁺ 陽離子、半個

$[\text{NiL}^{\text{R}}]^{2+}$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 陽離子、兩個一半的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子及一個 disordered 的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子所組成。

大環陽離子之中心金屬 Ni4 位於對稱中心點，由大環上配位基的四個二級氮原子 (N1 , N3 , N1A , N3A) 配位其上，形成平面的構型，大環配位基並不具有椅狀構型。 Ni4 到配位氮原子的距離 ($1.871(11)\text{\AA}$, $1.814(10)\text{\AA}$) 與化合物 1、2 及其他具有四配位之大環陽離子錯合物結構中的距離 ($1.919(2)\text{\AA}\sim 1.938(3)\text{\AA}$) 稍微短些。陰離子中 Ni2 和 Ni3 為對稱中心點，其配位環境為接近於平面四邊形，分別以兩個二硫烯配位基上的四個硫原子配位其上 (Ni-S 鍵長 $2.132(2)\text{\AA}\sim 2.143(2)\text{\AA}$ ；兩相鄰配位硫原子與中心金屬的角度為 $89.02(8)^\circ\sim 90.98(8)^\circ$)，金屬兩側配位基形成的五元環位在同一平面上。而包含 Ni1 的則是一個 disordered 的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子，其配位環境為扭曲的平面四邊形，亦以兩個二硫烯配位基上的四個硫原子配位其上 (Ni-S 鍵長 $2.131(3)\text{\AA}\sim 2.142(3)\text{\AA}$ ；兩相鄰配位硫原子與中心金屬的角度為 $89.18(11)^\circ\sim 90.70(9)^\circ$)，金屬兩側配位基形成的五元環不在同一平面上，平面夾角為 $5.89(76)^\circ$ 。所有陰離子之五元環與苯環皆為平面 (原子偏離大約 $0.002\sim 0.041\text{\AA}$) (見附錄之表 S 十五)，陰離子之同側苯環最佳平面夾角在 $58.89(32)^\circ\sim 63.73(69)^\circ$ 之間。

圖九是化合物 3 其晶胞內容沿 a 軸的立體瞰圖，由圖十知包含 Ni1 的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子以分子短軸沿著 a 軸重覆排列，包含 Ni2 的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子亦以分子短軸沿著 a 軸重覆排列。在沿著 $(0\ 1\ -3)$ 方向此兩種陰離子的排列交替出現形成一排列面 (見圖十一)，在兩個沿 a

軸的排列面中間夾著兩個 $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ 陽離子沿 a 軸的重覆排列以及包含 $\text{Ni}3$ 的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子和 $[\text{NiL}^{\text{R}}]^{2+}$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$)陽離子形成 $\cdots\text{D}^{2+}\text{A}^- \cdots \text{D}^{2+}\text{A}^- \cdots$ 之交錯排列。在與化合物 1 的結構來做比較，發現兩個錯合物單位晶胞的大小差距不大(見表八)，在化合物 3 中陽離子的取代基 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$)氧原子上接的碳鍵較長，可是化合物 3 在這一部份並沒有發現有 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氫鍵的存在。

4. $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 4

化合物 4 亦屬於 1:2 之錯合物，但是和 1 和 2 不同的在於陽離子上的鎳金屬有不同的配位情形。其含原子標號之 ORTEP 圖示於圖十二，而原子位置、等價熱參數、鍵長及鍵角等相關資料列於附錄之表 S 十七~表 S 十九。

大環陽離子之中心金屬 $\text{Ni}2$ 為一扭曲八面體(distorted octahedral)配位，不同於化合物 1 和 2 的平面四邊形配位，平面由大環上的四個二級氮原子($\text{N}2, \text{N}4, \text{N}2\text{A}, \text{N}4\text{A}$)配位，形成平面的構型，大環配位基則呈現椅狀的構型。 $\text{Ni}2$ 到平面配位氮原子的距離為 $2.066(4)\text{\AA}$ 、 $2.067(4)\text{\AA}$ ，與 $[\text{NiL}^{\text{R}}\text{Q}i_2](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})^{(49)}$ ($2.053(3)\text{\AA}$ ； $2.062(3)\text{\AA}$)、 $[\text{NiL}^{\text{R}}]_n(\text{BF}_4)_{2n}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})^{(37)}$ ($2.054(4)\text{\AA}$ ； $2.058(4)\text{\AA}$)和 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{TCNQ})_2](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ ($2.053(4)\text{\AA}$ ； $2.056(5)\text{\AA}$)的距離相近，但比四配位的化合物 1 和 2 稍長，軸位上則配位上兩個氰甲烷的氮原子($\text{N}5, \text{N}5\text{A}$)，距離為 $2.131(4)\text{\AA}$ 。陰離子內的中心金屬 $\text{Ni}1$ 其配位環境為扭曲的平面四邊形，以兩個二硫烯配位基上的四個硫原子配位其上

(Ni-S 鍵長 2.1353(14) Å 和 2.1466(14) Å；兩相鄰配位硫原子與中心金屬 Ni1 的角度為 89.01(5)°~91.00(5)°)，所形成的兩個五元環其最佳平面間夾角為 4.74(11)°。兩個五元環與四個苯環皆為平面(原子偏離大約 0.002Å~0.012Å)(見附錄之表 S 二十)，陰離子之同側苯環最佳平面夾角為 59.76(22)°和 63.26(19)°。

圖十三是錯合物 4 其晶胞內容沿 a 軸的立體瞰圖，由圖十四中可看出四個 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子(中心 NiS₄ 之間最佳平面夾角為 0°和 47.1°；中心金屬距離為 6.994Å~12.485Å)夾著一個大環陽離子，以此重覆單位沿著 a 軸排列。而陽離子與陰離子中心金屬的距離最短為 5.727Å，陽離子的 NiN₄ 與陰離子的 NiS₄ 之最佳平面夾角為 26.9°和 44.2°。

總結，比較化合物中大環陽離子上的 Ni-N 鍵長，可以發現六配位的化合物 4 其赤道面上的鍵長比四配位的化合物 1、2 和 3 都要長，這與相關結構的文獻有著相同的現象。將這四個晶體結構所得到的陰離子配位圈附近的 Ni-S、S-C、C=C 等的鍵長與 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 之錯合物相關結構^(26,37)的鍵長作一比較(見表九)，可以發現化合物的這些鍵長與文獻結構的鍵長相差無幾。再與中性的 α 、 β -Ni(dpt)₂⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾做一比較(見表十)，可以發現 Ni-S 與 S-C 的鍵長比中性的稍長，而 C=C 的鍵長則比中性的稍短，這種現象與 Schrauzer 等人的理論相符合。

表八、晶體結構資料

	1		2		3		4	
分子式	C ₇₂ H ₇₆ N ₈ Ni ₃ O ₂ S ₈		C ₇₂ H ₇₆ N ₈ Ni ₃ S ₈		C ₇₉ H ₉₃ N ₄ Ni _{2.50} OS ₈		C ₇₄ H ₇₄ N ₁₀ Ni ₃ S ₈	
分子量	1518.02		1486.02		1517.83		1536.04	
晶系	單斜晶系		單斜晶系		三斜晶系		單斜晶系	
空間群	P2 ₁ /n		P2 ₁ /n		P $\bar{1}$		P2 ₁ /c	
a(Å)	10.8884(11)		10.918(2)		9.8080(13)		16.208(2)	
b(Å)	22.817(2)		22.895(5)		16.564(3)		11.9485(11)	
c(Å)	14.2486(9)		14.102(2)		23.993(4)		19.258(2)	
α (deg)	90.00		90.00		87.53(2)		90.00	
β (deg)	99.241		99.661(12)		81.651(13)		98.592	
γ (deg)	90.00		90.00		82.614(14)		90.00	
V(Å ³)	3494.0(5)		3475.1(10)		3823.3(10)		3687.6(6)	
Z	2		2		2		2	
D(Mg/m ³)	1.443		1.420		1.318		1.383	
μ (mm ⁻¹)	1.091		1.093		0.877		1.034	
R ₁	0.0486		0.0527		0.0666		0.0552	
wR ₁	0.1209		0.1116		0.1288		0.1221	
R ₂	0.0762		0.1071		0.1476		0.1014	
wR ₂	0.1520		0.1457		0.1851		0.1467	
$R_1 = \sum \ F_0 \ - \ F_c \ / \sum \ F_0 \ $, $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$								

表九、 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 錯合物於配位圈附近的鍵長

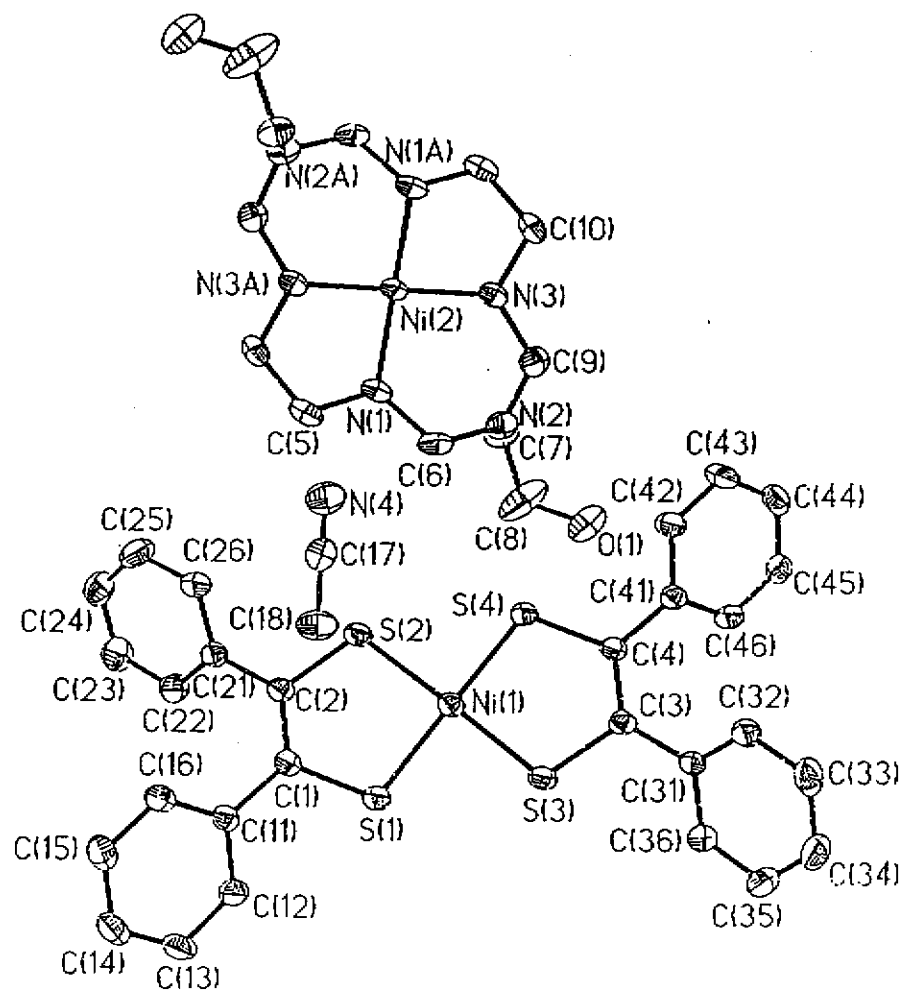
化合物	Ni-S(Å)	S-C(Å)	C=C(Å)	參考資料
1	2.138	1.739	1.375	本研究
2	2.139	1.743	1.361	本研究
3	2.135	1.761	1.349	本研究
	2.136 ^a	1.742 ^a	1.360 ^a	
4	2.140	1.739	1.364	本研究
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Se}][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	2.143	1.720	1.390	26
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$	2.138	1.768	—	37

a : distorted $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 部份

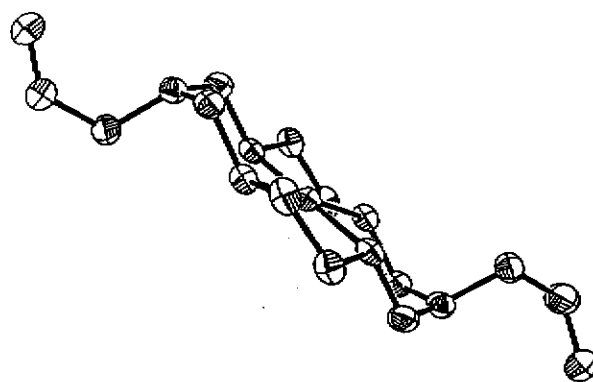
表十、 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^n$ (n=0, -1) 錯合物於配位圈附近的鍵長比較

化合物	Ni-S(Å)	S-C(Å)	C=C(Å)	參考資料
α - $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$	2.100	1.710	1.37	50
β - $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$	2.124	1.698	1.414	51
1	2.138	1.739	1.375	本研究
2	2.139	1.743	1.361	本研究
3	2.135	1.761	1.349	本研究
	2.136 ^a	1.742 ^a	1.360 ^a	
4	2.140	1.739	1.364	本研究

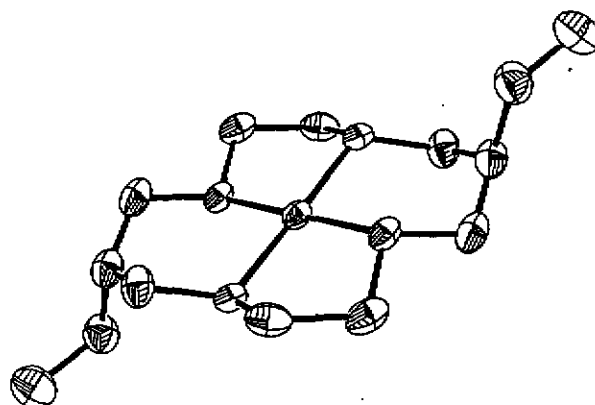
a : distorted $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 部份



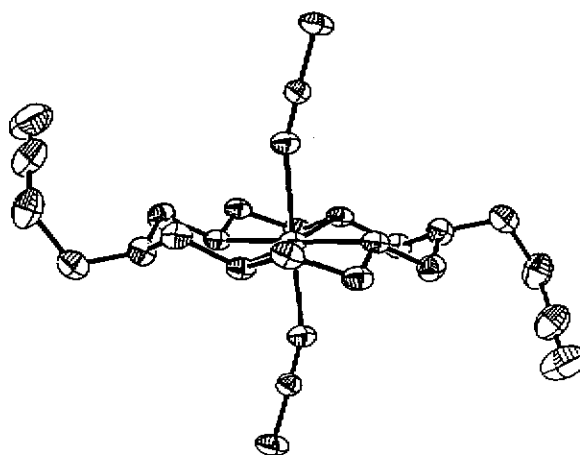
圖一、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之 ORTEP 圖及原子標號



(a) $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1

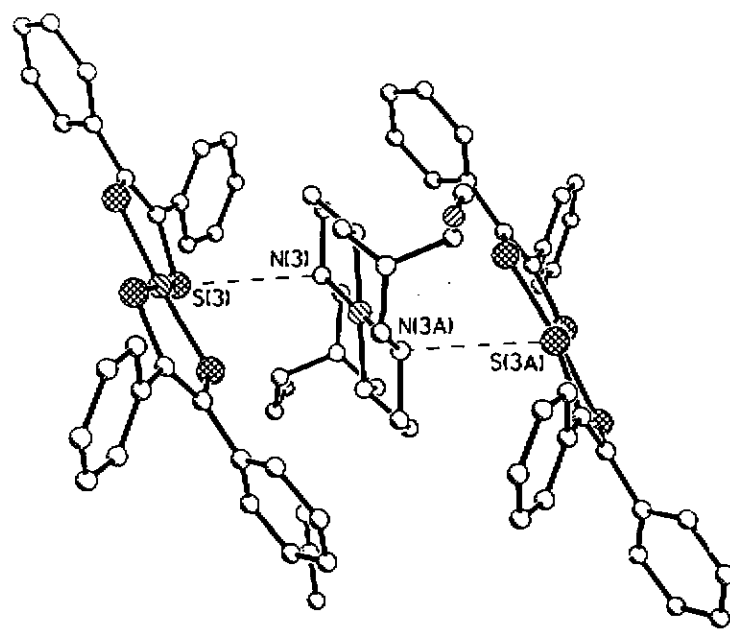


(b) $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2

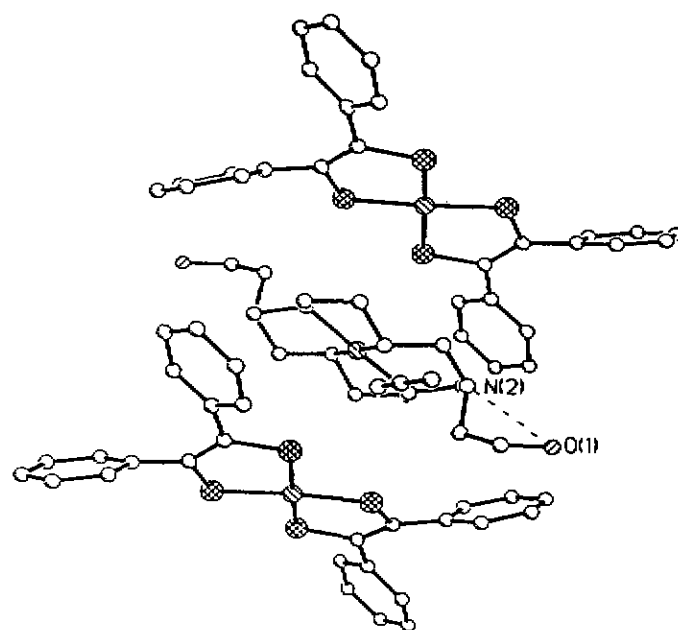


(c) $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4

圖二、化合物 1、2、4 中大環陽離子之椅狀構型

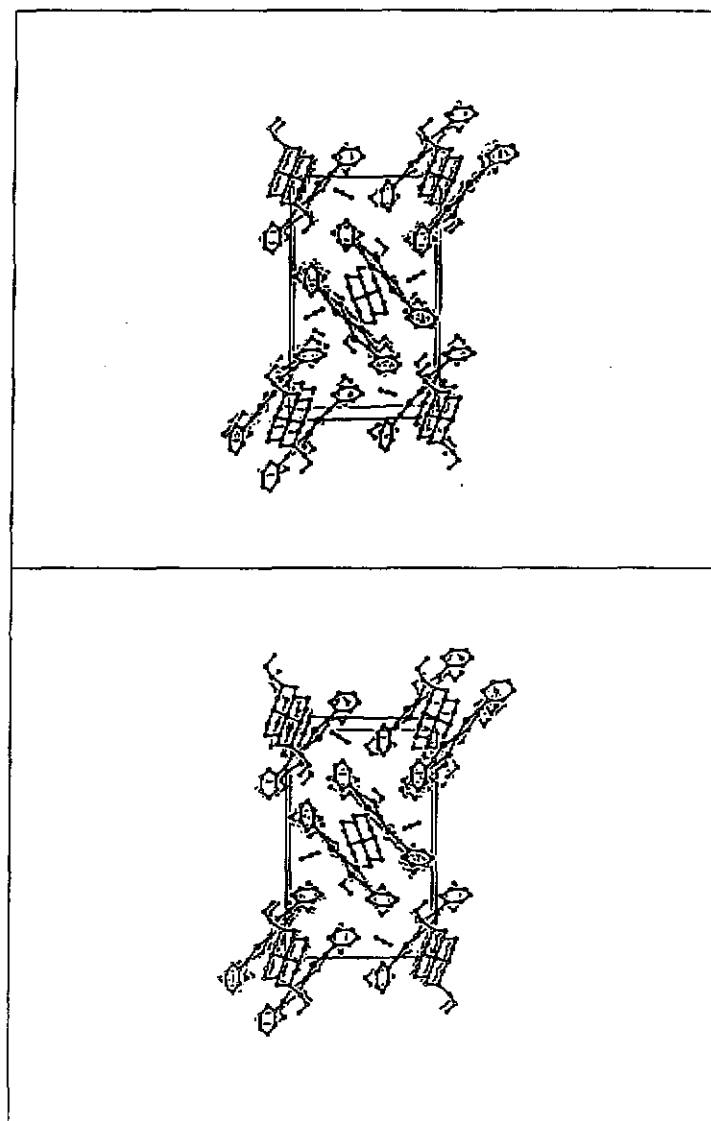


(a) 分子間氫鍵

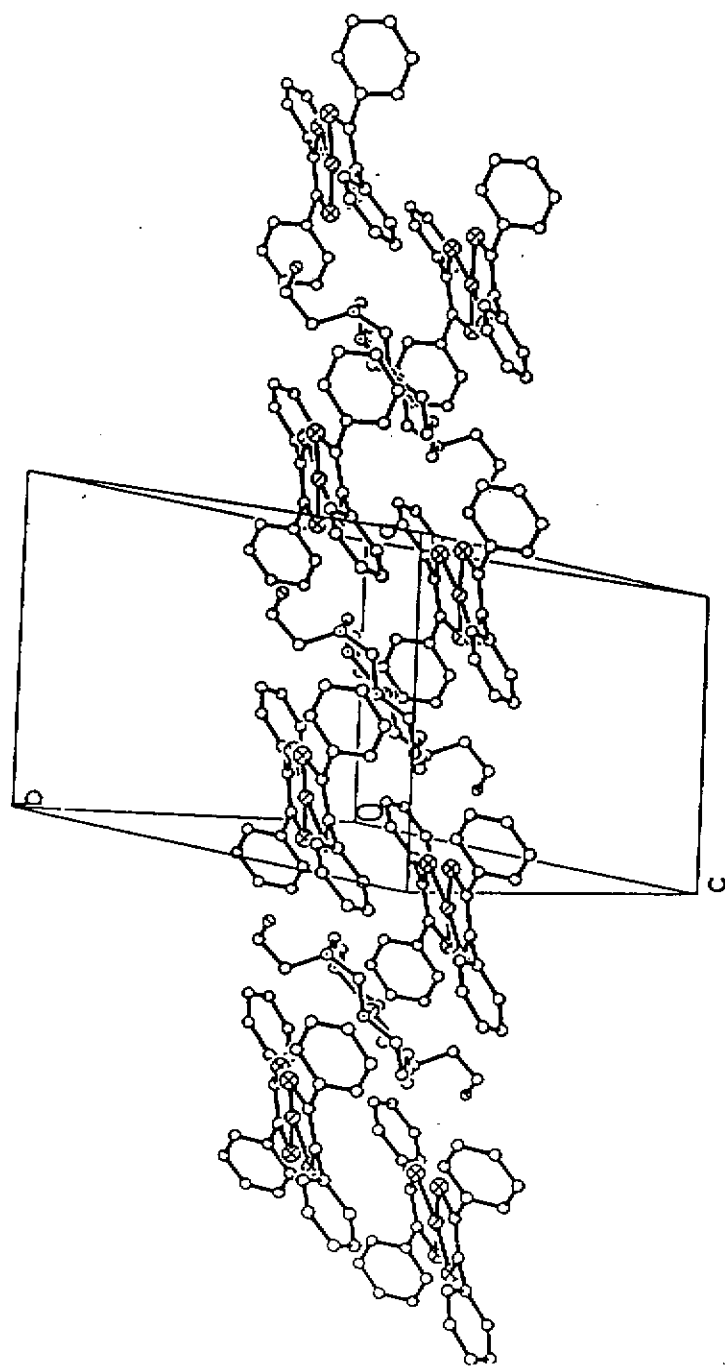


(b) 分子內氫鍵

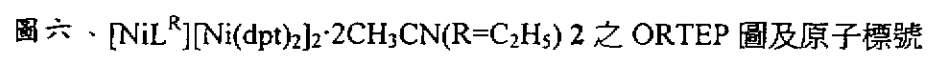
圖三、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) 1 之氫鍵位置圖

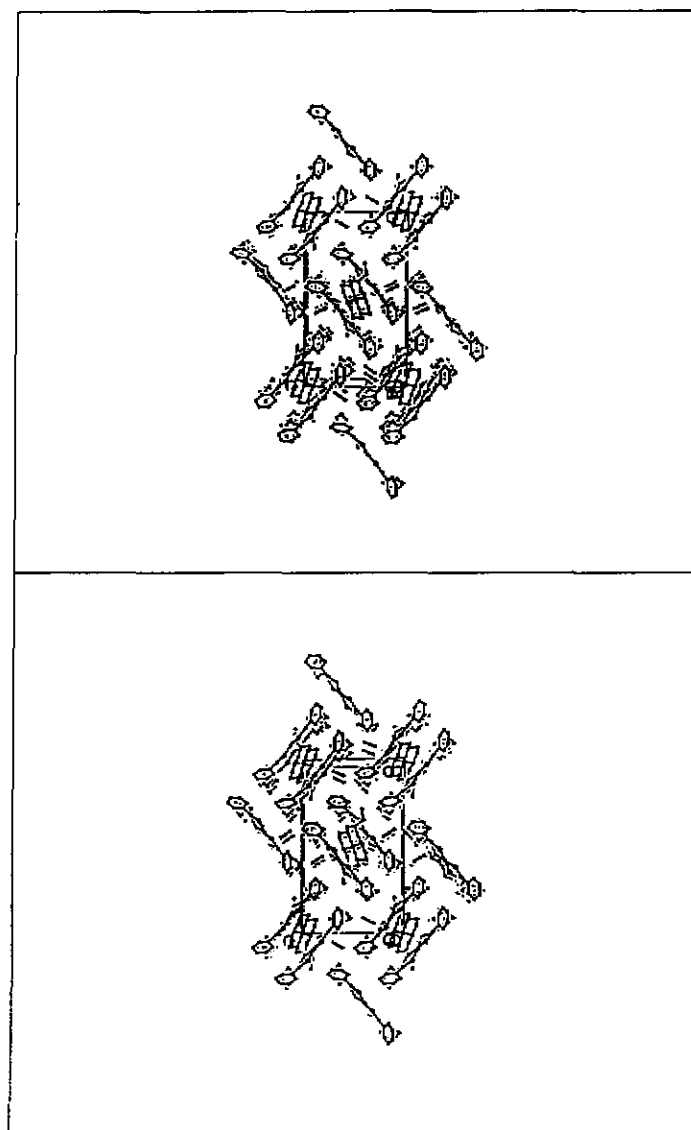


圖四、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]$ 沿 a 軸之立體取圖

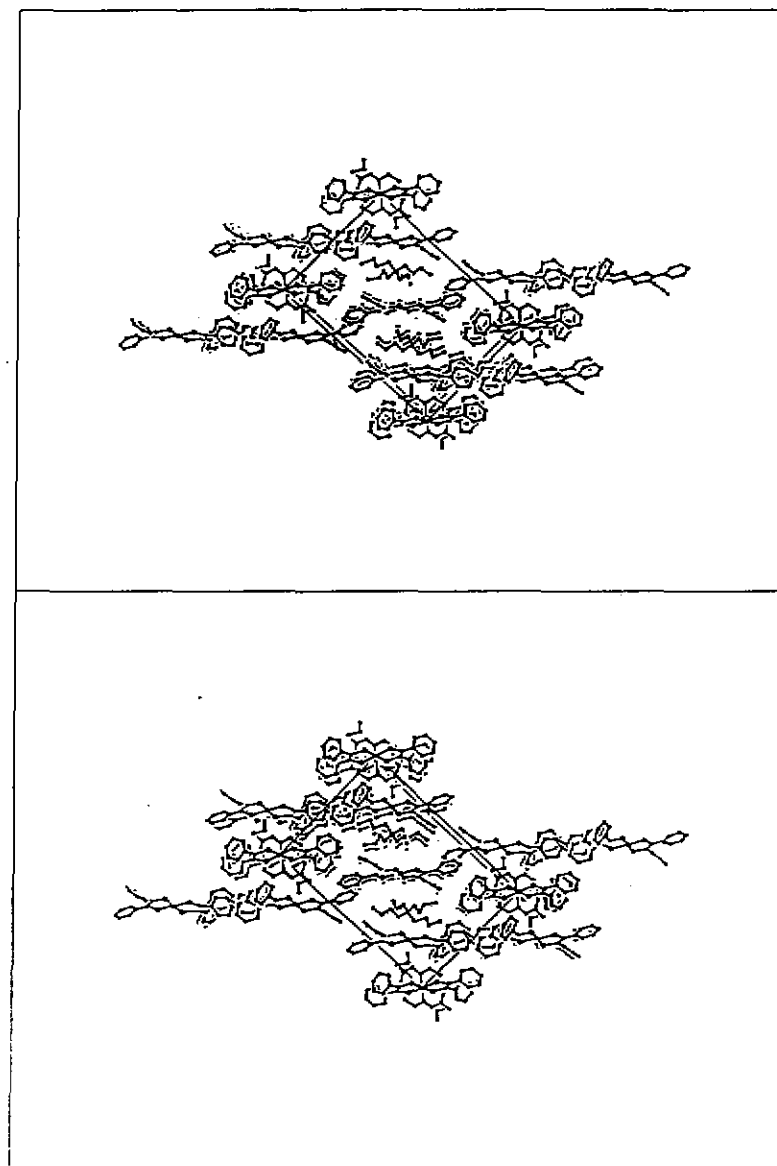


圖五、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之部份晶體排列

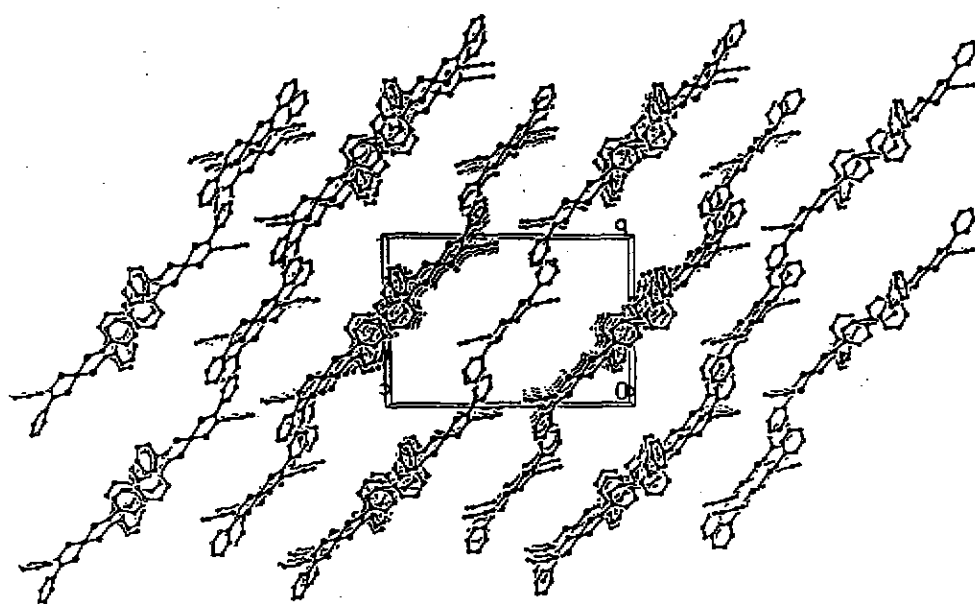




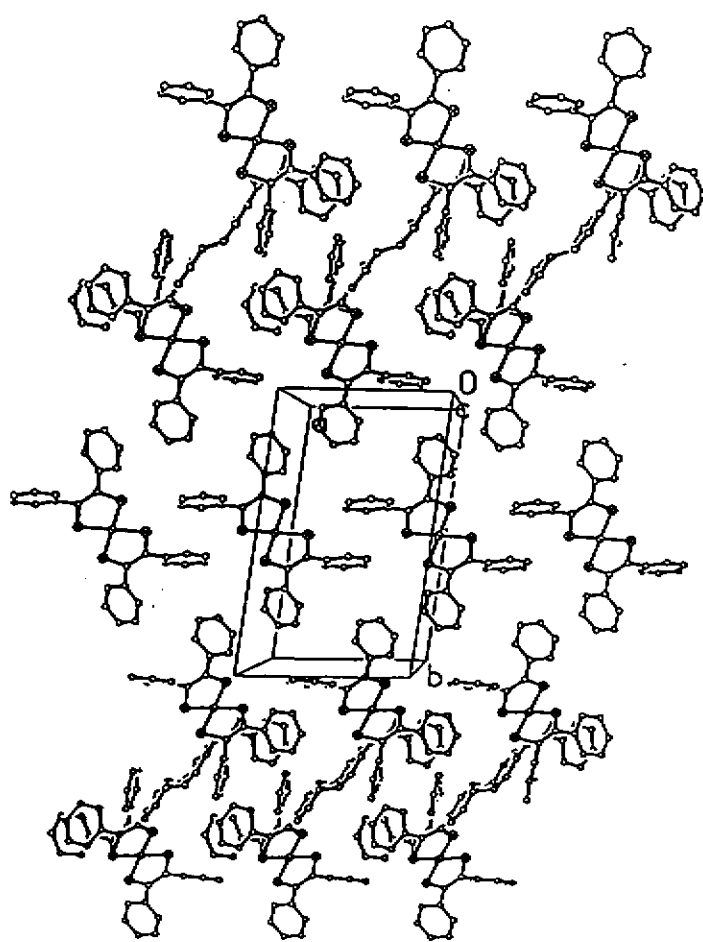
圖七、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 沿 a 軸之立體瞭圖



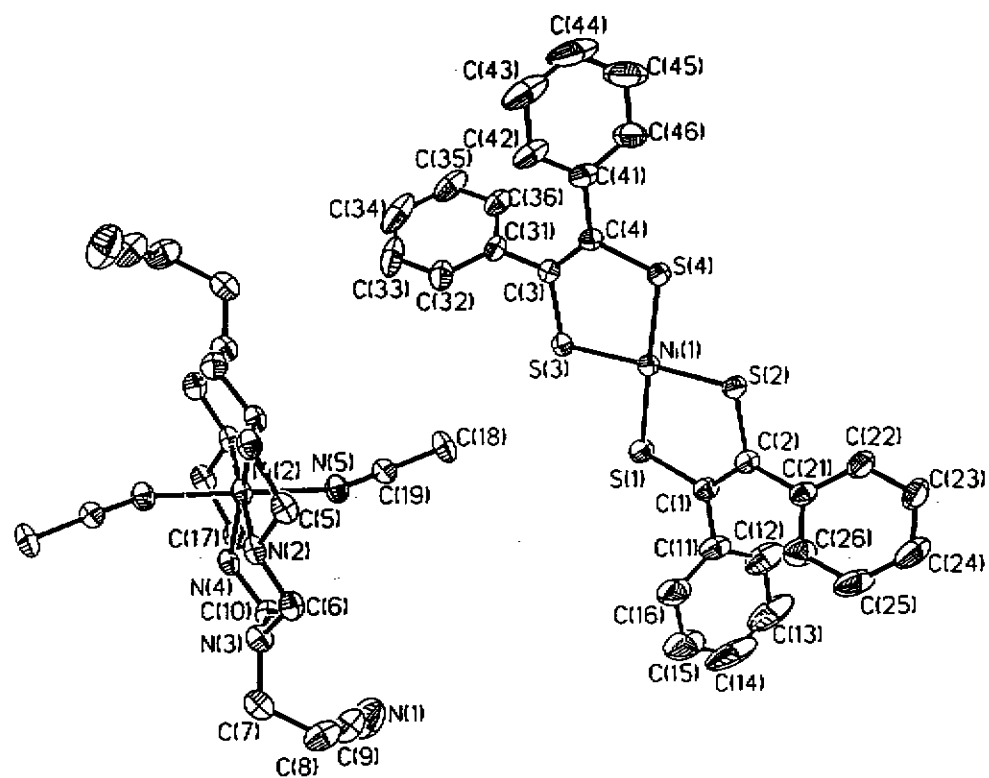
圖九、 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{apt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 沿 a 軸之立體瞭圖



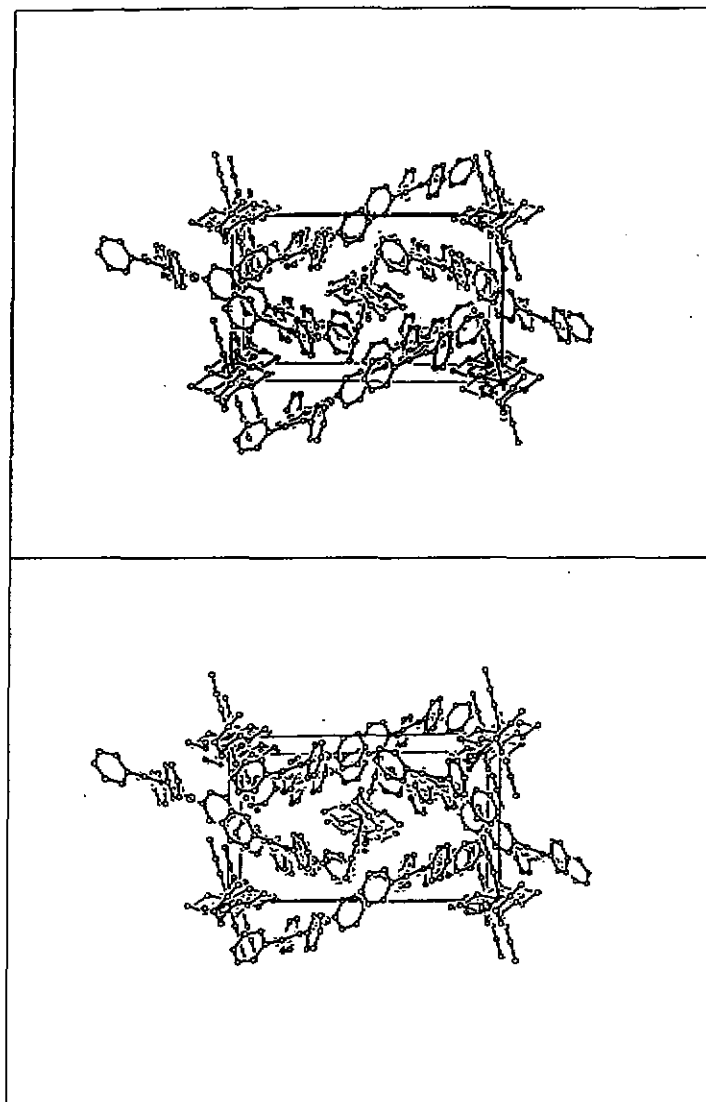
圖十、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 \cdot 3$ 之部份陰離子沿 a 軸晶胞內容圖



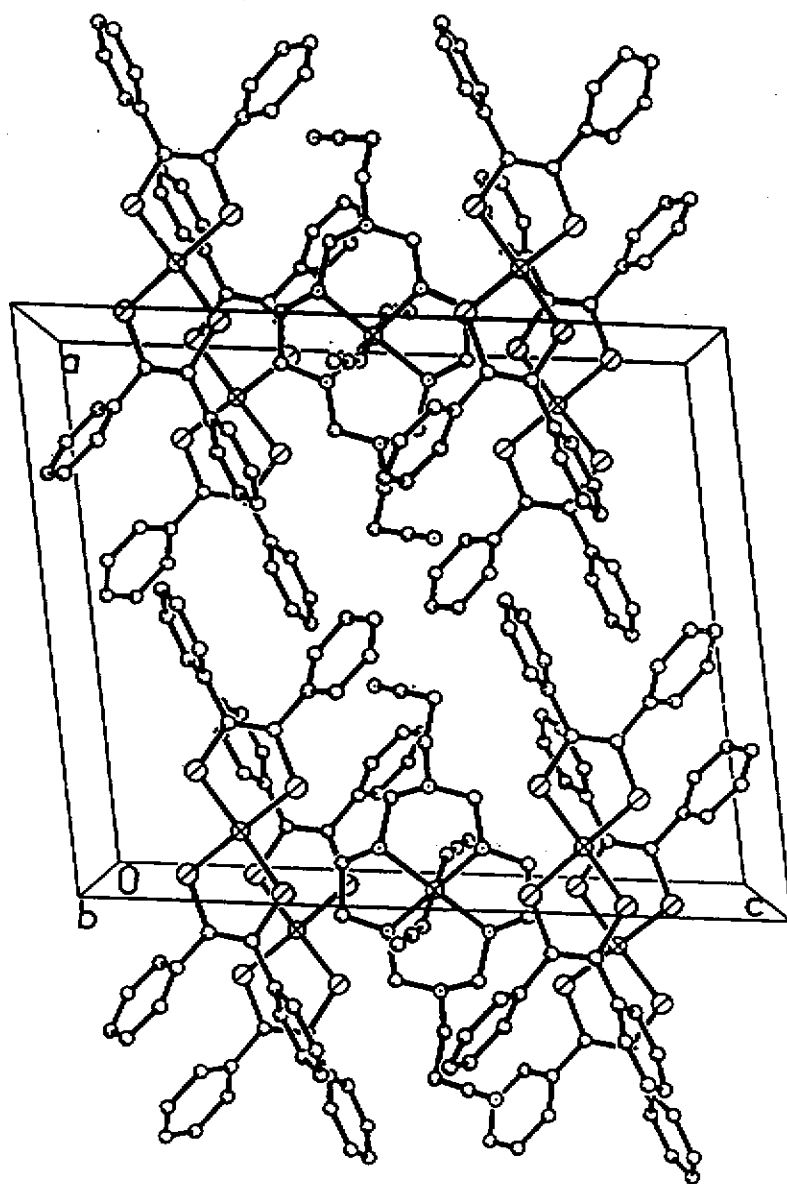
圖十一、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 3 之部份晶體排列



圖十二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 4 之 ORTEP 圖及原子標號



圖十三、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 沿 a 軸之立體瞭圖



圖十四、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 之部份晶體排列

五、磁性

鐵磁性物質從古老的年代就一直迷惑著人類，它的性質始終是科學家感興趣的題材之一。隨著社會的進步，具有磁性的物質在科學與工技發展方面均扮演著重要的角色。

所謂磁性的測量是將物質放置在一外加磁場(applied magnetic field ; H)，觀察物質感應(排斥或吸引)的結果。每一電子均有一小磁距(magnetic moment)，每一軌域均可容納兩個電子，一個自旋向上(spin-up ; \uparrow)，一個自旋向下(spin-down ; \downarrow)。假如一分子或離子物質在每一軌域均有兩個電子時，物質表現在磁性的現象為逆磁，會受到外加磁場的排斥；如果一分子或離子物質擁有奇數個電子時(至少具有一個未成對電子)，未成對電子磁距間位向及作用的強弱均會影響物質表現在磁性上的行為。物質的磁性大致可分成下列幾類：

逆磁性(diamagnetism) 例如：[FeCp₂][TCNE]

順磁性(paramagnetism) 例如：[CoCp*₂][TCNE]

鐵磁性(ferromagnetism) 例如：[MCp*₂][TCNE] ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$)

亞鐵磁性(ferrimagnetism) 例如：[MnTPP][TCNE]

反鐵磁性(antiferromagnetism) 例如：[NiCp*₂][TCNE]

變磁性(metamagnetism) 例如：[FeCp*₂][TCNQ]

所有的物質在外加磁場下會有磁化(Magnetization ; M)現象的產生，而磁感應(magnetic induction ; B)的大小為

$$B = H_0 + 4 \pi M \quad (1)$$

磁化率(susceptibility ; χ)的定義為

$$M = \chi H \quad (2)$$

莫耳磁化率(molar susceptibility ; χ_N)是將磁化率(χ) 乘上莫耳體積 (molar volume ; \bar{V})，所以(2)式亦可表示為下式：

$$M = H \cdot \chi_N / \bar{V} \quad (3)$$

$$\text{或 } M \cdot \bar{V} = H \cdot \chi_N \quad (4)$$

對於逆磁物質而言，層殼完全填滿電子，為一封閉層殼(closed shell)，所有電子均成對，在外加磁場下所感應的磁距方向與之相反，得到的磁化率為負值，且值不會隨著溫度和外加磁場等因素的改變而變化。相對地，對於順磁物質而言，殼層中並未完全填滿電子，為一開放層殼(open shell)，有未成對電子，在外加磁場下所感應的磁距方向與之相同，其磁化率為正值，且不隨外加磁場改變而變化，但會受溫度的改變而變化。順磁物質的磁化率和溫度的關係遵守居里定律(Curie Law)：

$$\chi = C / T \quad C : \text{居里常數(Curie constant)}$$

$$T : \text{絕對溫度(absolute temperature)} \quad (5)$$

化學家常考慮有效磁距(the effective magnetic moment ; μ_{eff})的大小

$$\mu_{\text{eff}} = [g^2 \cdot s(s+1)]^{1/2} \quad (6)$$

若磁距與磁距間有相互作用時，則電子自旋受制於鄰近自旋之有效的平行或反平行的交換場(即自旋間有鐵磁或反鐵磁交換作用)，測得的 χ 值會偏離居里定律，此時磁化率與溫度之間的關係可以居里 - 外斯定律(Curie-Weiss Law)來表示：

$$\chi = C / (T - \theta) \quad \theta : \text{外斯溫度} \quad (7)$$

當 θ 值為負值時代表具有反鐵磁作用； θ 值為正值時代表具有鐵磁作用。

當物質在三度空間上都有鐵磁(或反鐵磁)交換作用時，則此物質在巨觀上則呈現鐵磁性(或反鐵磁性)。當溫度足夠低時，物質內的自旋經由三度空間的交換作用，可能變成有序(ordering)。如果自旋間是平行排列(具有鐵磁交換作用)，則在無外加磁場下，可以觀察到宏觀的自發磁化強度和對應的飽和磁化強度(saturation magnetizations, M_s)，具此種特性的物質即為鐵磁物質。若相鄰的自旋是反向排列(具有反鐵磁交換作用)，則觀察不到宏觀的自發磁化現象，此物質為反鐵磁物質。

現在，我們利用上述所提的性質來探討各化合物中的磁性作用，磁性測量的結果列於附錄之表 S 二十一~表 S 二十六。化合物在室溫下均呈現順磁的磁性質，詳細的情形見後討論。

1. $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1

化合物 1 之磁性測量結果列於附錄的表 S 二十一，磁化率(χ_c)對溫度(T)、磁化率倒數($1/\chi_c$)對溫度(T)及有效磁距($\mu_{\text{eff},c}$)對溫度(T)之作圖分別列於圖十五、圖十六和圖十七，測量溫度範圍在 2~300K 之間，外加磁場強度為 5000 高斯。

由圖十七可知在室溫(300K)時的有效磁距為 $2.62 \mu_B$ ，接近於兩個雙重基態($S=1/2$)物種的僅自旋之有效磁距和 $2.45 \mu_B$ ，透過解出的結構可知完全由兩個 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子貢獻和，大環陽離子則具有封閉

層殼的電子結構，為一逆磁物質。在 25K 以上的數據大致符合居里—外斯定律， θ 值約為 -4.82° 。隨著測量溫度的降低(至 50K)有效磁距幾乎維持一定值，50K 以下的有效磁距則迅速減值至 2K 的 $1.82 \mu_B$ ，顯示低溫時有反鐵磁作用。

2. $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2

化合物 2 之磁性測量結果列於附錄的表 S 二十二，磁化率(χ_c)對溫度(T)、磁化率倒數($1/\chi_c$)對溫度(T)及有效磁距($\mu_{\text{eff},c}$)對溫度(T)之作圖分別列於圖十八、圖十九和圖二十，測量溫度範圍在 2~300K 間，外加磁場強度為 5000 高斯。

由圖二十可知錯合物 2 在室溫(300K)時的有效磁距為 $2.35 \mu_B$ ，接近於兩個雙重基態($S=1/2$)物種的僅自旋值和 $2.45 \mu_B$ ，透過解出的結構可知完全由兩個 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子貢獻和，大環陽離子則具有封閉層殼的電子結構，為一逆磁物質。在 50K 以上的數據大致符合居里—外斯定律， θ 值約為 -14.50° 。25K 以下的有效磁距快速地減少至 2K 時的 $0.74 \mu_B$ ，可知化合物 2 在低溫下有明顯的反鐵磁作用。

3. $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3

化合物 3 之磁性測量結果列於附錄的表 S 二十三，磁化率(χ_c)對溫度(T)、磁化率倒數($1/\chi_c$)對溫度(T)及有效磁距($\mu_{\text{eff},c}$)對溫度(T)之作圖分別列於圖二十一、圖二十二和圖二十三，測量溫度範圍在 2~300K 間，外加磁場強度為 5000 高斯。

由圖二十三知在室溫(300K)時的有效磁距為 $3.58 \mu_B$ ，接近於四個雙重基態($S=1/2$)的僅自旋值 $3.46 \mu_B$ ，透過解出的結構知應完全由四個 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子的貢獻和，陽離子則為逆磁物種。高溫時大致符合居里—外斯定律， θ 值約為 -9.11° 。50K 以下的有效磁距迅速減值至 2K 的 $2.41 \mu_B$ ，顯示有反鐵磁作用。

4. $[\text{NiL}^R(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4

化合物 4 之磁性測量結果列於附錄的表 S 二十四，磁化率(χ_c)對溫度(T)、磁化率倒數($1/\chi_c$)對溫度(T) 及有效磁距($\mu_{\text{eff},c}$)對溫度(T)之作圖分別列於圖二十四、圖二十五和圖二十六，測量溫度範圍在 2~300K 之間，外加磁場大小為 5000 高斯。

由圖二十六知在室溫時的有效磁距為 $3.95 \mu_B$ ，接近於陽離子的 Ni^{2+} (六配位，high spin ; $S=1$)和兩個 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子($S=1/2$)的僅自旋值和 $3.74 \mu_B$ 。隨著溫度的降低(至 15K)，有效磁距值幾乎為一定值，15K 之下有效磁距迅速減值至 2K 的 $2.61 \mu_B$ ，代表在低溫下物質有反鐵磁作用。

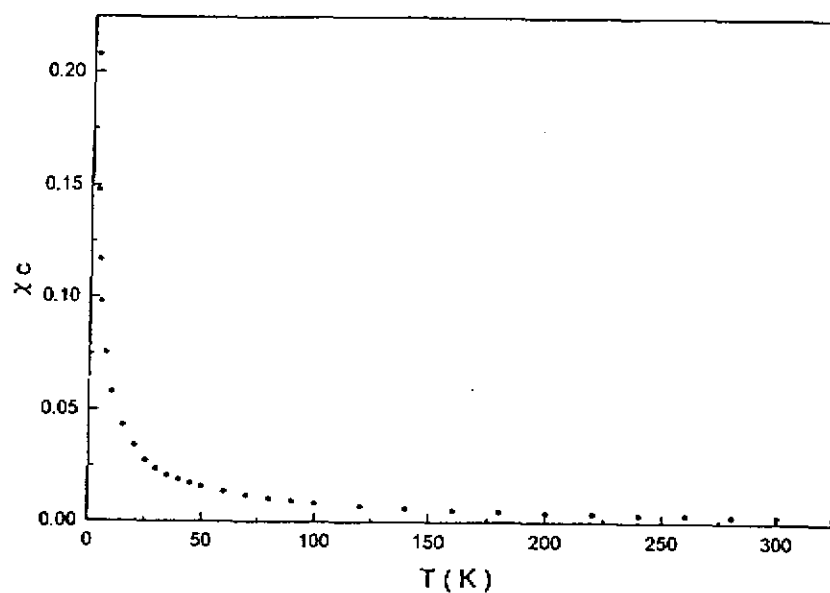
5. $[\text{NL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 5 ; $\text{R}=\text{CH}_3$ 6)

化合物 5、6 之磁性測量結果分別列於附錄的表 S 二十五和表 S 二十六，磁化率(χ_c)對溫度(T)、磁化率倒數($1/\chi_c$)對溫度(T) 及有效磁距($\mu_{\text{eff},c}$)對溫度(T)之作圖分別列於圖二十七至圖三十二，測量溫度範圍在 2~300K 之間，外加磁場大小為 5000 高斯。

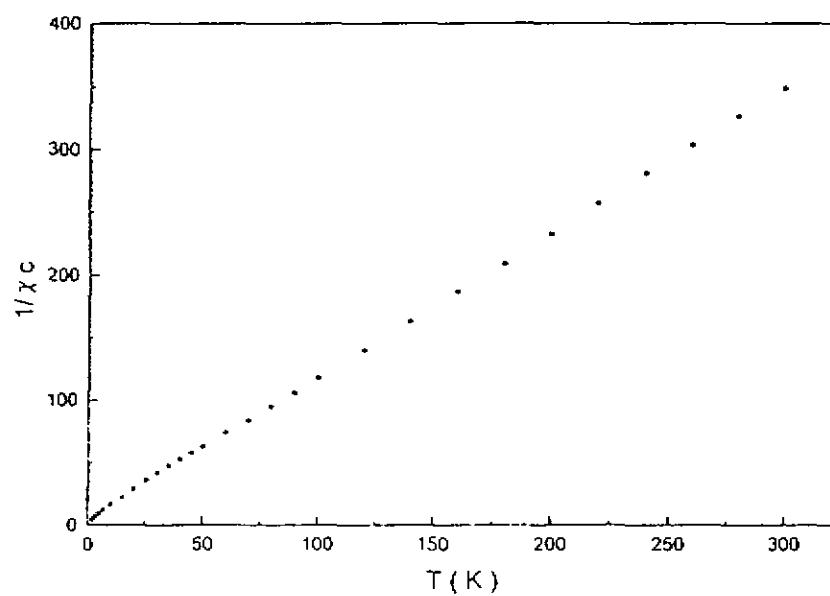
由圖二十九和圖三十二可以知道化合物 5 和 6 在室溫(300K)時的有效磁距分別為 $2.51 \mu_B$ 和 $2.61 \mu_B$ ，接近於兩個雙重基態($S=1/2$)的僅自旋值和 $2.45 \mu_B$ ，推測應完全由兩個 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子所貢獻，大環陽離子則為一逆磁物種，高溫部份的有效磁距幾乎都為一定值，高溫時的數據大致符合居里—外斯定律， θ 值約為 -2.46° 和 -8.70° 。化合物 5(化合物 6)在 10K(25K)以下的有效磁距迅速減值至 2K 的 $1.91 \mu_B$ ($1.43 \mu_B$)，顯示在低溫下有反鐵磁作用。

化合物 1、2、3、5 和 6 在室溫下的有效磁距值均完全由兩個 (或四個) $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子所貢獻和，如果將這五個化合物視為單一個 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子的貢獻，則實驗的有效磁距分別為 $1.86 \mu_B$ 、 $1.66 \mu_B$ 、 $1.79 \mu_B$ 、 $1.78 \mu_B$ 和 $1.84 \mu_B$ ，與 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($1.82 \mu_B$)、 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($1.86 \mu_B$)和一些染料陽離子之 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 錯合物⁽⁵²⁾($1.75 \sim 1.88 \mu_B$) 測量結果相近。

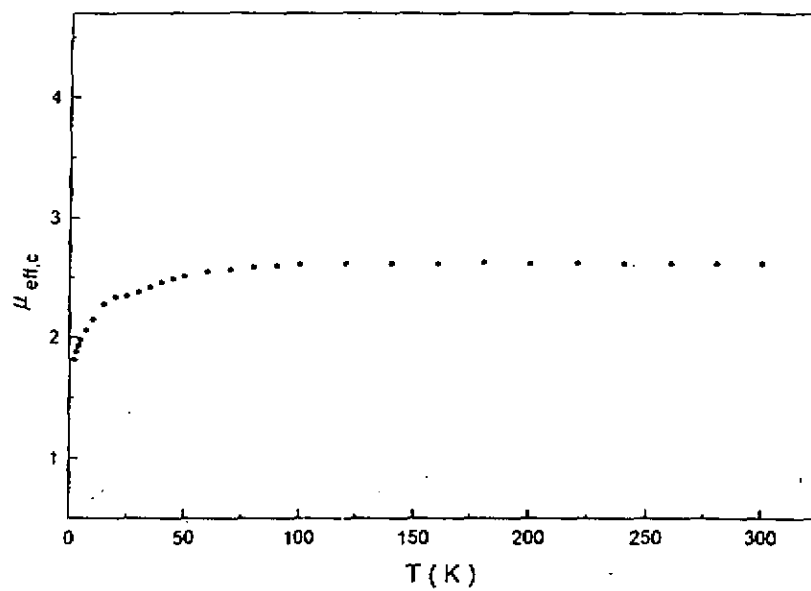
從 Hatfield⁽⁵³⁾ 等人對 bis(N,N-dispropyldithiocarbamate)Cu(II)錯合物的研究文獻，可以發現結構上相鄰分子間 Cu-Cu 原子最短距離為 7.629 \AA ，但在磁性上仍有從 20K 時的 $1.8 \mu_B$ 下降至 1.76K 的 $1.5 \mu_B$ 之現象，顯示具有反鐵磁作用。Hatfield 等人認為是藉著分子間的 Cu-S 之長距離(最短為 6.041 \AA)為途徑，使之產生反鐵磁作用現象。而化合物 1、2 和 4 中相鄰分子間 Ni-Ni 最短距離分別為 6.509 \AA 、 6.588 \AA 和 6.994 \AA ；Ni-S 最短距離分別為 5.490 \AA 、 5.554 \AA 和 5.726 \AA 。猜測錯合物 1、2 和 4 在低溫時的反鐵磁作用可能亦是藉著硫原子當架橋為途徑而產生。



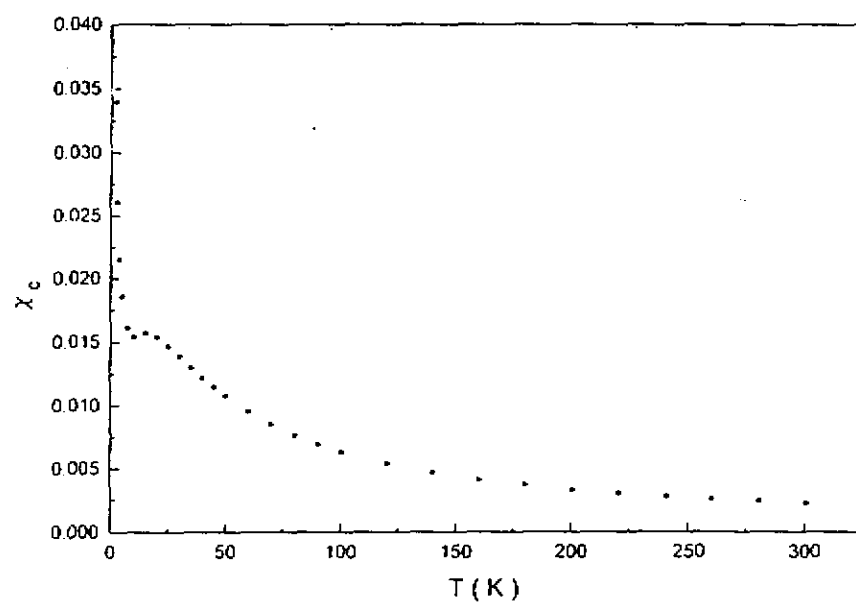
圖十五、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 磁化率與溫度之關係圖



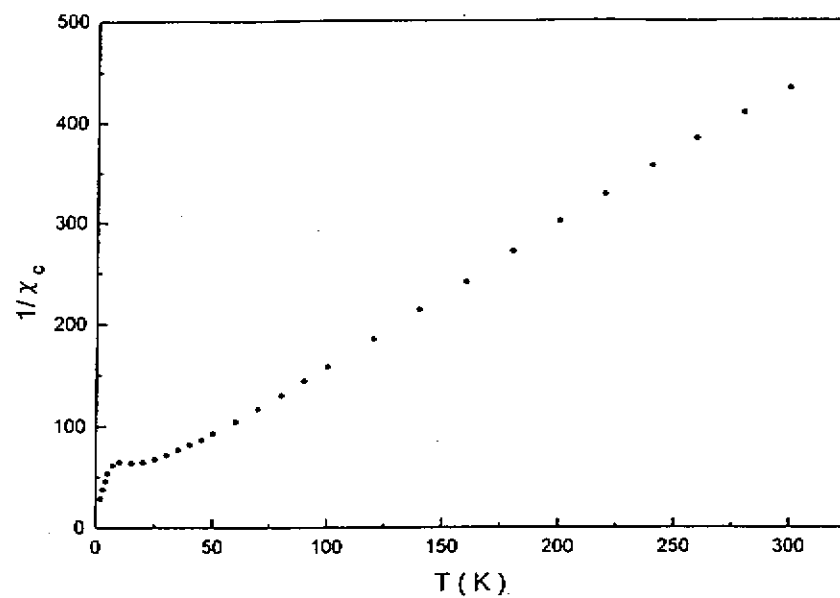
圖十六、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 磁化率倒數與溫度之關係圖



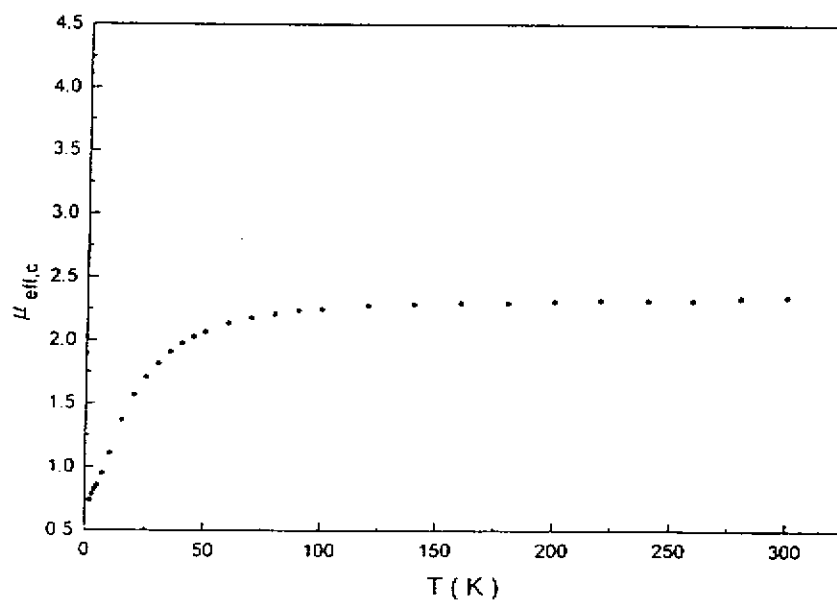
圖十七 · $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 有效磁距與溫度之關係圖



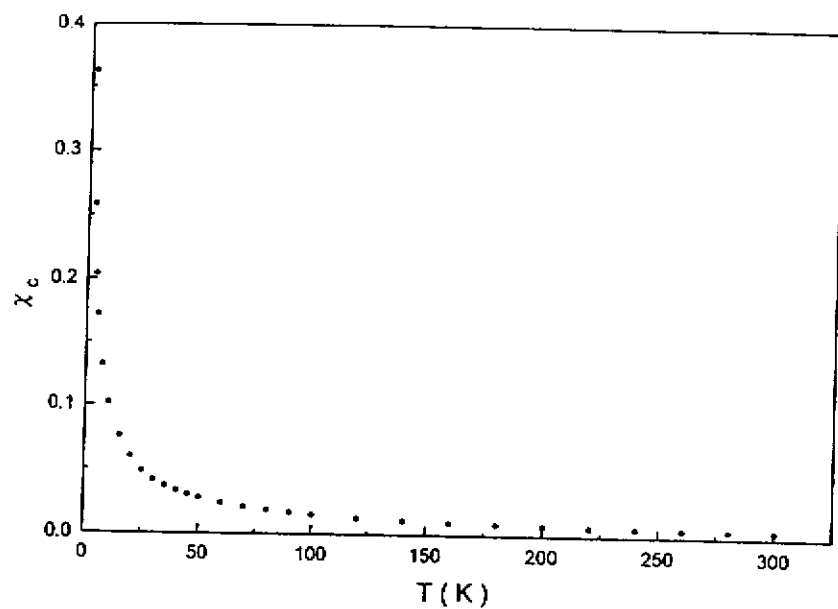
圖十八 · $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 磁化率與溫度之關係圖



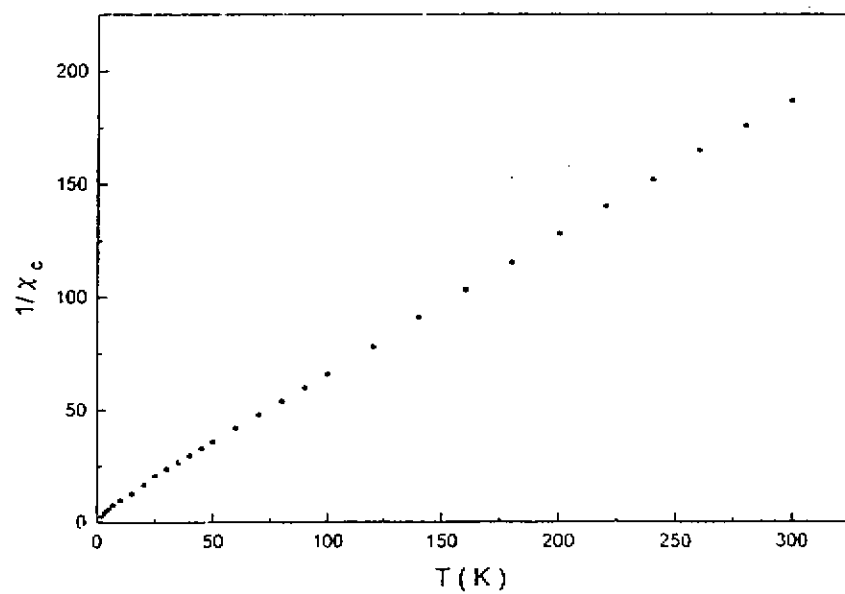
圖十九 · $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 磁化率倒數與溫度之關係圖



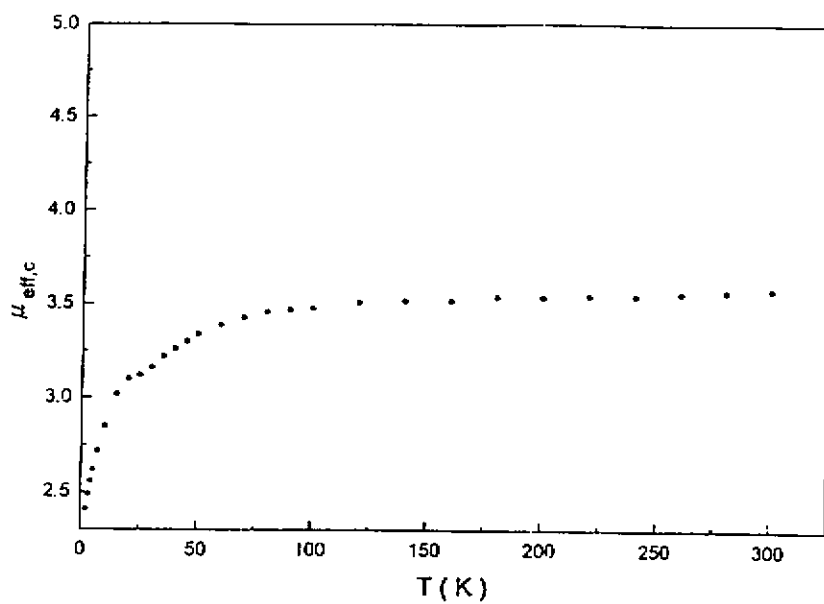
圖二十 · $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 有效磁距與溫度之關係圖



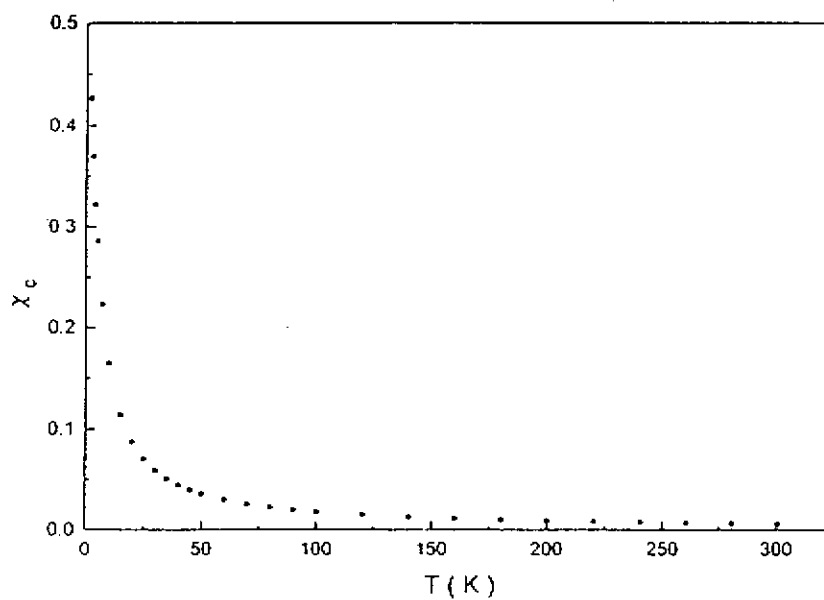
圖二十一 · $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 磁化率與溫度之關係圖



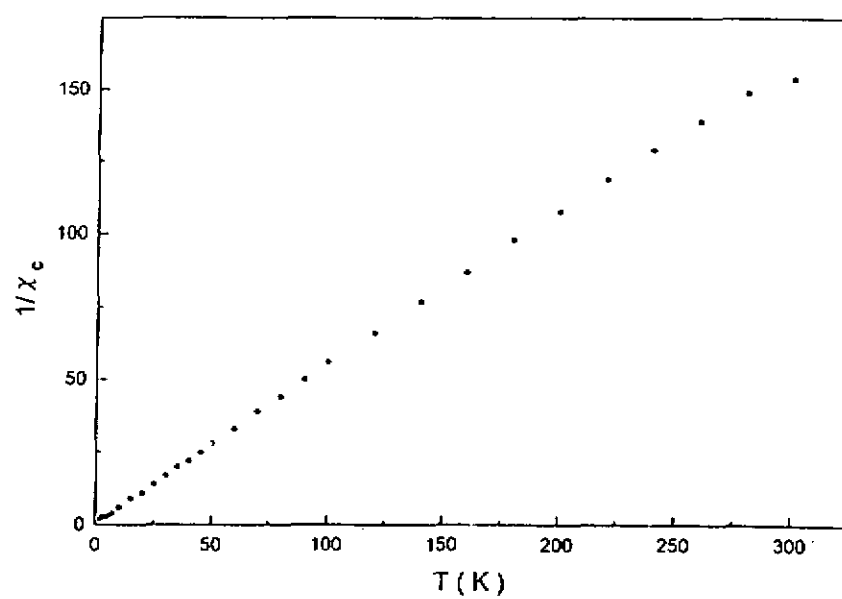
圖二十二 · $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 磁化率倒數與溫度之關係圖



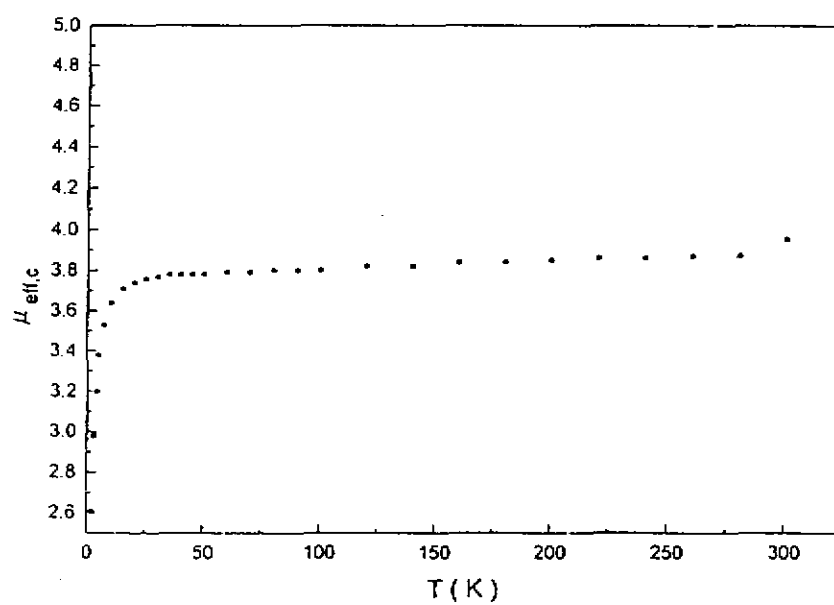
圖二十三 · $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ ($R=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 3 有效磁距與溫度之關係圖



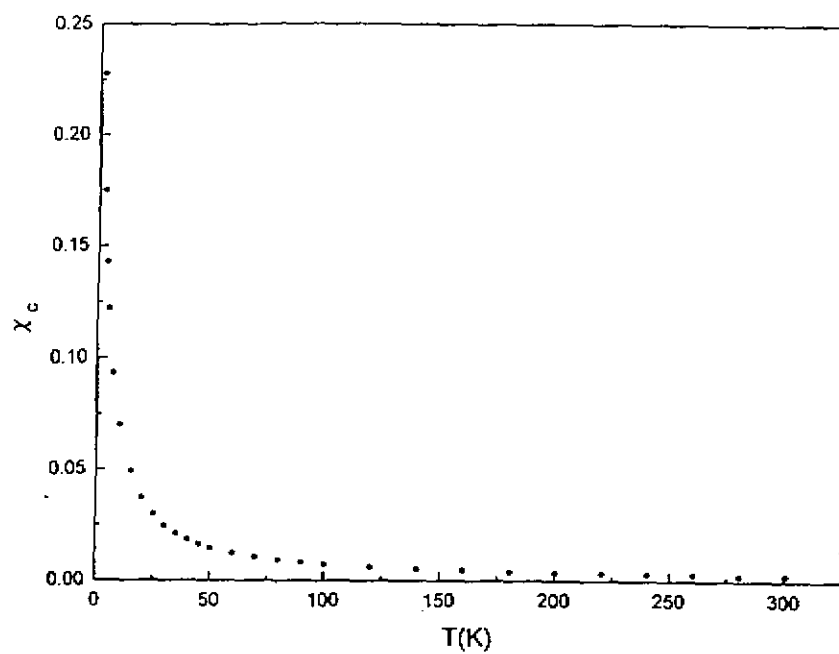
圖二十四 · $[\text{NiL}^R(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($R=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 4 磁化率與溫度之關係圖



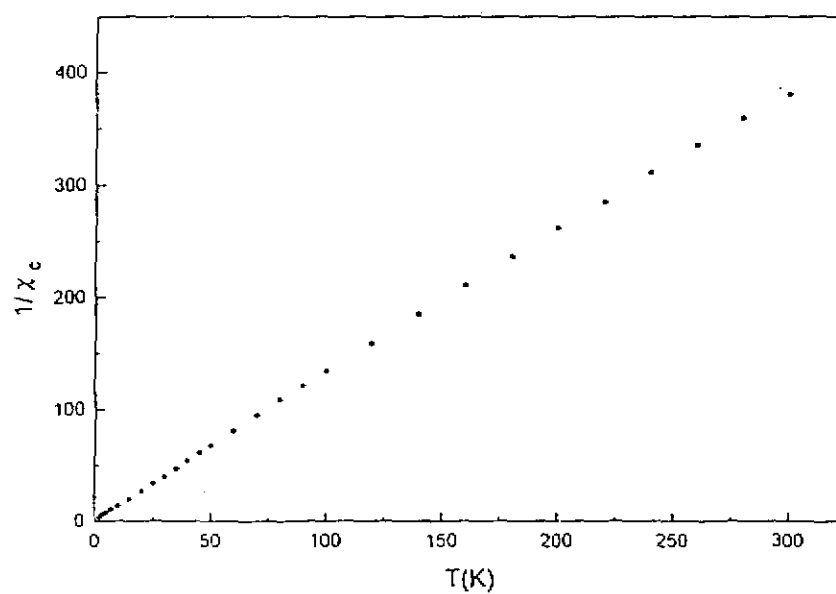
圖二十五、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 磁化率倒數與溫度之關係圖



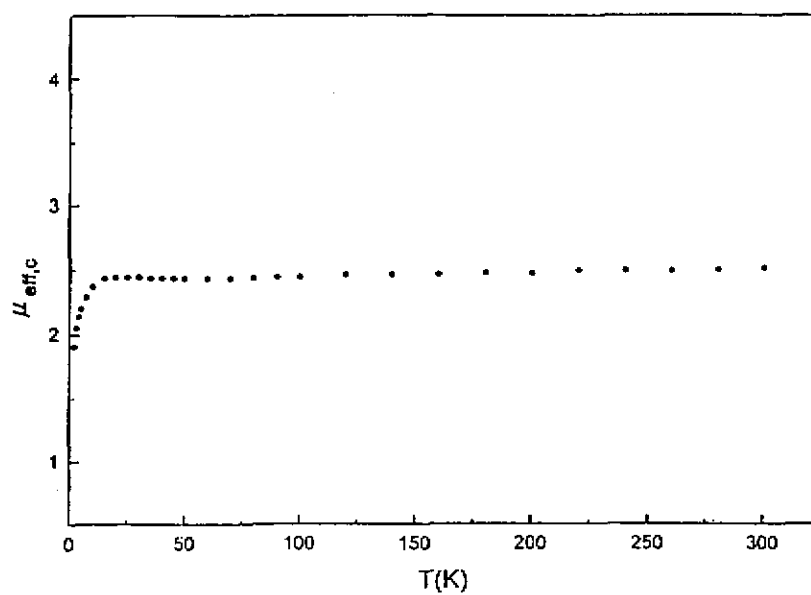
圖二十六、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 有效磁距與溫度之關係圖



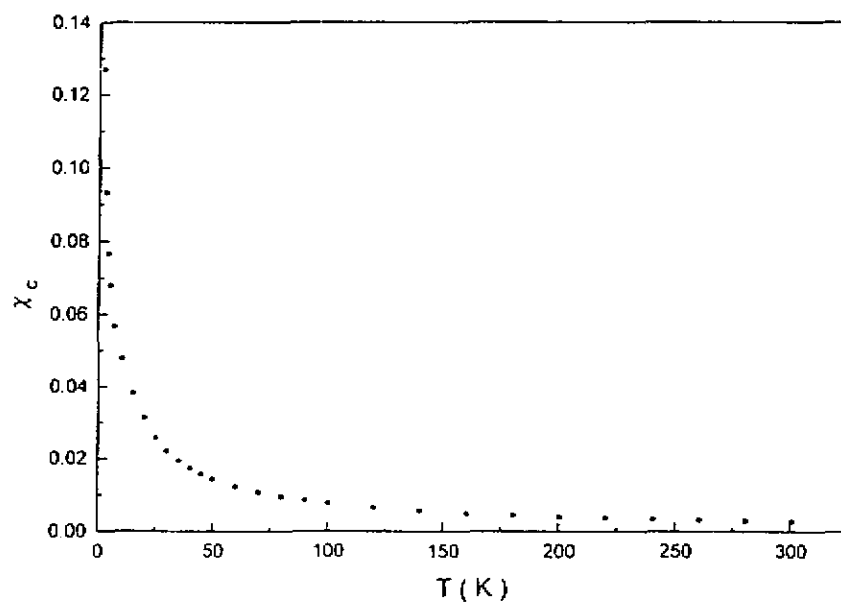
圖二十七 · $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($R=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 5 磁化率與溫度之關係圖



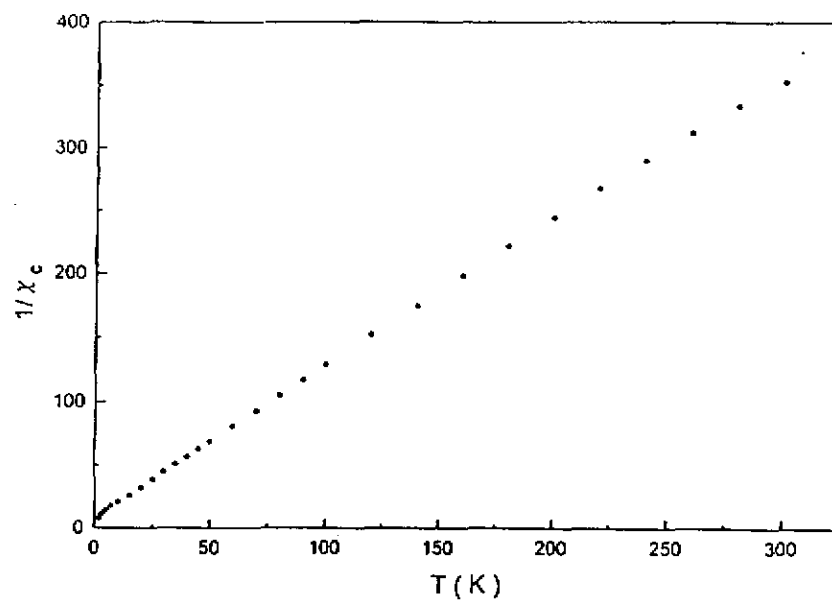
圖二十八 · $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($R=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 5 磁化率倒數與溫度之關係圖



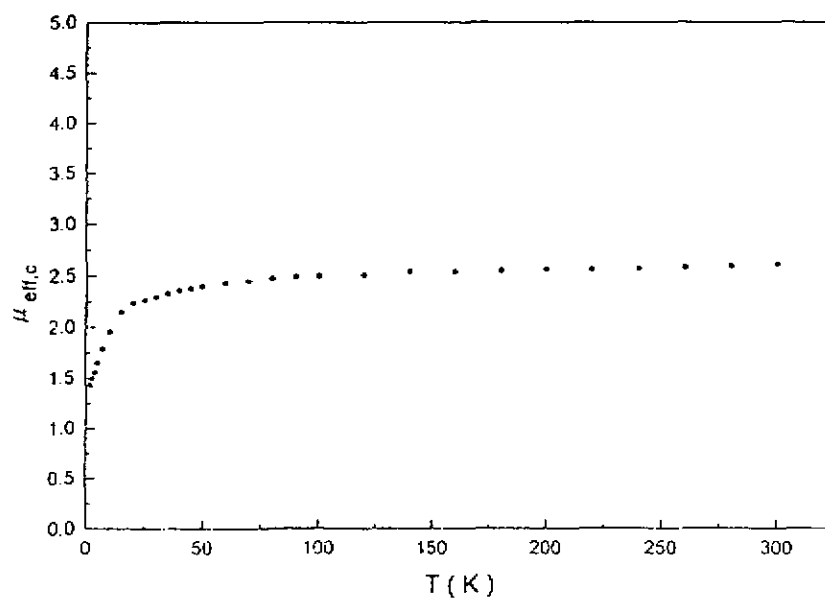
圖二十九、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 5 有效磁距與溫度之關係圖



圖三十、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$) 6 磁化率與溫度之關係圖



圖三十一、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_3)$ 6 磁化率倒數與溫度之關係圖



圖三十二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_3)$ 6 有效磁距與溫度之關係圖

六、溶液紫外-可見光光譜

藉由紫外-可見光光譜的判讀對錯合物中的電子組態提供了一些訊息，特別是對含有過渡金屬之錯合物。由於這類的錯合物內層軌域均填滿電子，所以在判斷紫外-可見光光譜時，僅須考慮外層軌域之電子躍遷。由於中心金屬與配位基間的作用會形成根場(ligand field)，使得過渡金屬的 d 軌域有所分裂，由吸收的情形可推測錯合物幾何結構、氧化態等性質。

在一般錯合物中常見的電子躍遷有下列四種：

- (1) d 軌域(或 f 軌域)間的躍遷(d-d transition)
- (2) 金屬到配位基的電荷轉移(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
- (3) 配位基到金屬的電荷轉移(LMCT) $\pi \rightarrow d$
- (4) 配位基本身的電子躍遷(Intraligand band) $\pi \rightarrow \pi^*$ 或 $n \rightarrow \pi^*$

電子躍遷會受到選擇律的限制，其中包含了自旋(spin) [$\Delta S=0$] 及對稱(symmetry)選擇律，同時符合兩項要求的方為容許的(allowed)電子躍遷，反之則為禁制的(forbidden)電子躍遷。電子躍遷尚會受到自旋-軌域間耦合(spin-orbit coupling)、電子-分子振動耦合(vibronic effect)及分子對稱性改變等作用使原本為禁制的吸收仍會發生，或造成吸收峰強度及寬度的改變，藉由分析其變化，可得到電子組態之相關資料。

對於大部份的 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_2\text{R}_2)_2]^{-z}$ ($z = 0, 1$) 錯合物，其電子吸收光譜在近紅外光區(NIR)中呈現吸收帶。這個吸收帶的位置會隨著取代基的不同而有所差異，對取代基為 C_6H_5 的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 而言，其吸收波長約

在 860nm 左右。根據 Schrauzer⁽⁴⁴⁾所作之分子軌域計算中指出，在此區域所發生的吸收主要是由配位基內 $\pi \rightarrow \pi^*$ ($2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$) 之電子躍遷所引起。當還原成負一價之 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 時，此一吸收會往長波長的地方移動(大約在 930nm 左右)，且強度會降低。根據 Schrauzer⁽⁴⁴⁾等人對 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 錯合物的光譜所做的標定，641nm ($\epsilon=400$) 屬於配位基到金屬的電荷轉移(LMCT) $^2A_g \rightarrow ^2A_u$ 的吸收峰，而金屬到配位基的電荷轉移(MLCT； $^2A_g \rightarrow ^2B_{3u}$)則在 357nm ($\epsilon=13000$)

本研究中起始物與產物在二甲基亞砜(DMSO)溶劑的紫外-可見光光譜列於附錄之圖 S 十五至圖 S 二十七。生成物在一般溶劑(如：氟甲烷、水等等)的溶解度不好，所以選用溶解度較佳的二甲基亞砜做為溶劑，而二甲基亞砜在紫外-可見光光譜中可使用的最小波長為 265nm⁽⁵⁴⁾，對於 265nm 以下的光譜無法判讀。而大環鎳金屬錯合物在 265nm 以上並沒有吸收。將起始物和生成物的光譜數據列於表十一以作比較，光譜中每一吸收的莫耳消光係數均依比爾定律(Beer's Law)由改變濃度之下的吸收強度對濃度作圖，所得的直線斜率決定。生成物的紫外-可見光光譜中，由於大環鎳金屬錯合物在 265nm 以上並無較大的吸收峰，所以可預期生成物的光譜應與起始物 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 光譜吸收峰位置幾乎相同，而實驗的結果正如同我們所預期的。

表十一、起始物及產物之溶液紫外-可見光光譜的吸收波長、莫耳消光係數結果^a

錯合物	λ_{\max} (莫耳消光係數 $\epsilon : \text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	標 定	種 類
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)			
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$)			
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$)			
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$)			
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)			
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{CH}_3$)			
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$	948(13303) 483(2166) 321(37912) 264(37023)	$2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$ $2a_g \rightarrow 3b_{2g}(?)$ $3b_{2g} \rightarrow 2a_u$ $2a_u \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$ $\pi \rightarrow \pi$ $\pi \rightarrow \pi$
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot$ $2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	943() 485() 321() 269()	$2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$ $2a_g \rightarrow 3b_{2g}(?)$ $3b_{2g} \rightarrow 2a_u$ $2a_u \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$ $\pi \rightarrow \pi$ $\pi \rightarrow \pi$

(續上表)

$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot$ $2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	950(11601)	$2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	483(2073)	$2a_g \rightarrow 3b_{2g} (?)$	
		$3b_{2g} \rightarrow 2a_u$	$\pi \rightarrow \pi$
	321(33383)	$2a_u \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	268(31357)		
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}]$ $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ $(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	946()	$2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	485()	$2a_g \rightarrow 3b_{2g} (?)$	
		$3b_{2g} \rightarrow 2a_u$	$\pi \rightarrow \pi$
	321()	$2a_u \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	269()		
$[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ $(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	950(9661)	$2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	481(2078)	$2a_g \rightarrow 3b_{2g} (?)$	
		$3b_{2g} \rightarrow 2a_u$	$\pi \rightarrow \pi$
	322(35634)	$2a_u \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	268(34055)		
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ $(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	946(10177)	$2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	480(2052)	$2a_g \rightarrow 3b_{2g} (?)$	
		$3b_{2g} \rightarrow 2a_u$	$\pi \rightarrow \pi$
	321(34232)	$2a_u \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	269(30269)		
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ $(\text{R}=\text{CH}_3)$	943(13397)	$2b_{1u} \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	481(2350)	$2a_g \rightarrow 3b_{2g} (?)$	
		$3b_{2g} \rightarrow 2a_u$	$\pi \rightarrow \pi$

(續上表)

	321(46502)	$2a_u \rightarrow 3b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi$
	269(42966)		

a : 均以二甲基亞砜(DMSO)為溶劑

肆、結 論

本研究製備出六個大環鎳金屬錯合物與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 反應的生成物，其中有四個鑑定出晶體結構。結構中， $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 皆以陰離子的形式存在，且其幾何構形基本上相同，錯合物 1、2 和 3 之陽離子的中心金屬處於四配位之接近四方平面的 NiN_4 環境中；而錯合物 4 之陽離子的中心金屬則處於六配位之變形的正八面體 NiN_6 環境中。錯合物 1 有分子間與分子內的氫鍵存在，錯合物 2 有分子間的氫鍵存在，而錯合物 3 和 4 中的陰、陽離子則相當的分離。

紅外線光譜測量顯示，錯合物中 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 分子維持 - 1 價態，與 X-ray 單晶結構分析的結果符合。磁性測量顯示，錯合物 1、2、5 和 6 在室溫時的有效磁距皆幾近於兩個分立之 $S=1/2$ 磁離子的僅自旋磁距，錯合物 3 的室溫有效磁距則近於四個分立之 $S=1/2$ 磁離子的僅自旋磁距，錯合物 4 的室溫有效磁距則近於一個 $S=1$ 和兩個 $S=1/2$ 之未偶合磁離子的僅自旋磁距。如 X 光結構分析所示，錯合物 1、2 和 3 中所含的 $[\text{NiL}^{\text{R}}]^{2+}$ 皆為平面 d^8 封閉殼層的錯陽離子，對錯合物的磁行為並沒有順磁的貢獻。錯合物 3 中的另一陽離子 $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ ，對錯合物的磁行為亦沒有順磁的貢獻。錯合物 4 中所含的 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 為八面體 d^8 開放殼層的錯陽離子，為一順磁物種，對錯合物的磁行為有順磁的貢獻。雖然，錯合物 5 和 6 並沒有鑑定出其結構，由其室溫時的有效磁距可知陽離子對錯合物的磁行為沒有順磁貢獻，應為平面 d^8 封閉殼層的錯陽離子。所有的錯合物均遵守居里-外斯定律， θ 值均為

微小負值，顯示在低溫皆有微弱的反鐵磁作用。此反鐵磁作用可能是由陽離子和陰離子間的 $\text{Ni}\cdots\text{S}$ 接觸所引起的。

由 DMSO 溶液的紫外-可見光光譜中，預期生成物的光譜應與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 光譜吸收峰位置幾乎相同，實驗的結果正如同我們所預期的。

伍、參考資料

- (1) Acker, D. S.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Mebly, L. R.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *82*, 6408.
- (2) Candela, D. A.; Calabrese, J. C.; Miller, J. S.; Rice, M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2755.
- (3) Dixon, D. A.; Swartzindruber, L. J.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2582.
- (4) Gebert, E.; Reis, A. H.; Miller, J. S.; Rommelmann, H.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4403-4410.
- (5) Miller, J. S.; Krusic, P. J.; Dixon, D. A.; Reff, W. M.; Zhang, J. H.; Aderson, E. C.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4459.
- (6) Miller, J. S.; Epstein, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3850.
- (7) McConnell, H. M. *Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 3910.
- (8) Miller, J. S.; Epstein, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 385.
- (9) Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3221.
- (10) Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1483.
- (11) Gary, H. B.; Williams, R.; Bernal I.; Billig, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3596.
- (12) Gary, H. B.; Billig, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2019.
- (13) Davison, A.; Edelstein, N.; Holm, R. H.; Maki, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2029.
- (14) Davison, A.; Edelstein, N.; Holm, R. H.; Maki, A. H. *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 1227.
- (15) McClererty, J. A. *Pro. Inorg. Chem.*, **1968**, *10*, 49.
- (16) Schrauzer, G. N. *Acc. Chem. Res.*, **1969**, *2*, 72.
- (17) Alcacer, L.; Novais, H. in Miller, J. S. Ed., "Extended Linear

Compounds", Vol.3, Pluem, N. Y., 1983, p319.

- (18) Miles, M. G.; Wilson, J. D. *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 2357.
- (19) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Pro. Inorg. Chem.*, 1976, 20, 106.
- (20) Fabian, J.; Zahradnik, R. *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, 1989, 28, 677.
- (21) Baker-HawKes, M. J.; Billig, E.; Gary, H. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 4870.
- (22) Tabushi, I.; Yamamura, K.; Nonoguchi, H. *Chem. Lett.*, 1987, 1373.
- (23) Shiozaki, H.; Nakazumi, H.; Nakado, Y.; Kitao, T. *Chem. Lett.*, 1987, 2393.
- (24) Sartain, D.; Truter, M. R. *J. Chem. Soc. A.*, 1967, 1264.
- (25) Megnamisi-Belombe, M.; Nuber, B. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, 62, 4092.
- (26) Lee, J. S.; Yu, L. J. *Tamkang Journal*, 1988, 373.
- (27) Broderick, W. E.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 6334.
- (28) Broderick, W. E.; Thompson, J. A.; Day, E. P.; Hoffman, B. M. *Science*, 1990, 249, 910.
- (29) Ballester, L. *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5291.
- (30) Ballester, L. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 2142.
- (31) Ballester, L. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1996, 3015.
- (32) Bao-Zhen Shan; Xiao-Zeng You; Hoong-Kun Fun; Kandasamy Sivakumar. *Acta Cryst.*, 1996, C52 3035-3037.
- (33) Hay, R. W.; Pujari, M. P.; Thomas Moodie, W.; Craig, S.; Richens, D. T.; Perotti, A.; Ungaretti, L. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1987, 2605.
- (34) Barefield, E. K.; Foster, K. A.; Freeman, G. M.; Hodges, K. D. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4663.
- (35) Freeman, G. M.; Barefield, E. K. Van Derveer, D. G. *Inorg. Chem.*,

- 1984, 23, 3092.
- (36) Hay, R. W.; Armstrong, M.J.; Hassan, M.M. *Transition Metal Chem.*, 1992, 17, 270.
- (37) Suh, M. P.; Shim, B. Y.; Yoon, T. S. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 5509-5514.
- (38) Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1483.
- (39) Siemens, *XSCANS User's Manual. Version 2.1.*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.
- (40) Sheldrick, G. M. *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, 1985.
- (41) Sheldrick, G. M. *SHELXS93. Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, 1993.
- (42) Carlin, R.L., *Magnetochemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1986.
- (43) Kahn, O., *Molecular Magnetism*, VCH Publisher Inc., New York, 1993.
- (44) Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3585.
- (45) Adams, D. M.; Cornell, J. B. *J. Chem. Soc. A*, 1968, 1299.
- (46) Siiman, O.; J. Fresco, J. *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 297.
- (47) Schläpfer, C. W.; Nakamoto, K. *Inorg. Chem.*, 1975, 6, 1338.
- (48) Shan, B. Z.; You, X. Z.; Fun, H. K. *Acta Crystallographica*, C52, 3035.
- (49) Chou-Fu Sheu.; Jung-Si Lee. to be published.
- (50) Sartain, D.; Truter, Mary R. *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1264.
- (51) Belombe, M. M.; Nuber, B. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, 62, 4092-4094.
- (52) 龐規浩 撰”染料陽離子之 $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$ 錯合物的製備及物性研究”，淡江大學碩士論文，民國 80 年。
- (53) Hatfield, W. E.; Singh, P.; Nepveu, F. *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 4214-

4217.

(54) Laboratory Techniques Manual Undergraduate Chemistry
Laboratory., Volume I & II.

陸、附 錄

表 S 一、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 結構之原始資料表	75
表 S 二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之原子位置及等價熱參數 ...	76
表 S 三、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之鍵長	78
表 S 四、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之鍵角	79
表 S 五、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 某些原子間之最佳平面	81
表 S 六、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 結構之原始資料表	83
表 S 七、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之原子位置及等價熱參數	84
表 S 八、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之鍵長	86
表 S 九、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之鍵角	87
表 S 十、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 某些原子間之最佳平面	89
表 S 十一、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 結構之原始資料表	91
表 S 十二、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之原子位置及等價熱參數 ..	92
表 S 十三、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之鍵長	95
表 S 十四、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之鍵角	97
表 S 十五、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 某些原子間之最佳平面	100
表 S 十六、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 結構之原始資料表	103
表 S 十七、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 之原子位置及等價熱參數	104
表 S 十八、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 之鍵長	106
表 S 十九、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 之鍵角	107
表 S 二十、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 某些原子之最佳平面	109
表 S 二十一、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之磁性測量結果	110
表 S 二十二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之磁性測量結果	111
表 S 二十三、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之磁性測量結果	112
表 S 二十四、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 之磁性測量結果	113

表 S 二十五、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 5 磁性測量結果	114
表 S 二十六、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 6 磁性測量結果	115
圖 S 一、 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 之紅外線光譜圖	116
圖 S 二、 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 之紅外線光譜圖	116
圖 S 三、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 之紅外線光譜圖	117
圖 S 四、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 之紅外線光譜圖	117
圖 S 五、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 之紅外線光譜圖	118
圖 S 六、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 之紅外線光譜圖	118
圖 S 七、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 之紅外線光譜圖	119
圖 S 八、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{CH}_3)$ 之紅外線光譜圖	119
圖 S 九、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之紅外線光譜圖	120
圖 S 十、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之紅外線光譜圖	120
圖 S 十一、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之紅外線光譜圖	121
圖 S 十二、 $[\text{NiL}^R(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 之紅外線光譜圖	121
圖 S 十三、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 5 之紅外線光譜圖	122
圖 S 十四、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 6 之紅外線光譜圖	122
圖 S 十五、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 之溶液紫外-可見光光譜圖	123
圖 S 十六、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 之溶液紫外-可見光光譜圖	123
圖 S 十七、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 之溶液紫外-可見光光譜圖	124
圖 S 十八、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 之溶液紫外-可見光光譜圖	124
圖 S 十九、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 之溶液紫外-可見光光譜圖	125
圖 S 二十、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^R](\text{R}=\text{CH}_3)$ 之溶液紫外-可見光光譜圖	125
圖 S 二十一、 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 之溶液紫外-可見光光譜圖	126
圖 S 二十二、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之溶液紫外-可見光光譜圖	126
圖 S 二十三、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之溶液紫外-可見光光譜圖	126

.....	127
圖 S 二十四、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之溶液紫外-可見光光譜圖	127
.....	127
圖 S 二十五、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 之溶液紫外-可見光光譜圖	128
.....	128
圖 S 二十六、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 5 之溶液紫外-可見光光譜圖.....	128
圖 S 二十七、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_3)$ 6 之溶液紫外-可見光光譜圖.....	129

表 S - 、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 結構之原始資料表

Empirical formula	$\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Ni}_3\text{O}_2\text{S}_8$
Formula weight	1518.02
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{n}$
Unit cell dimensions	$a = 10.8884(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.817(2)$ Å $\beta = 99.241(7)^\circ$ $c = 14.2486(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume , Z	$3494.0(5)$ Å ³ , 2
Density (calculated)	1.443 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.091 mm^{-1}
$F(000)$	1584
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.78 to 25.00°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 27, -16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	6489
Independent reflections	6150($R_{\text{int}}=0.0681$)
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6139 / 0 / 422
Goodness-of-fit on F^2	1.058
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]	$R1 = 0.0486$, $wR2 = 0.1209$
R indices (all data)	$R1 = 0.0762$, $wR2 = 0.1520$
Extinction coefficient	0.0000(3)
Largest diff. Peak and hole	0.797 and -0.489 eÅ^3

表 S 二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之原子位置 $[\times 10^4]$ 及等價熱參數 $[\text{\AA}^2 \times 10^3]$. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Atoms	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	3568(1)	917(1)	1201(1)	40(1)
Ni(2)	10000	0	0	36(1)
S(3)	2222(1)	1578(1)	743(1)	41(1)
S(2)	4962(1)	296(1)	1757(1)	50(1)
S(4)	4782(1)	1285(1)	314(1)	48(1)
S(1)	2258(1)	504(1)	1966(1)	47(1)
C(1)	3068(4)	-60(2)	2616(3)	40(1)
C(21)	5194(4)	-526(2)	3157(3)	42(1)
C(46)	4587(4)	2840(2)	-870(3)	45(1)
C(32)	1748(4)	2358(2)	-1731(3)	51(1)
C(11)	2311(4)	-444(2)	3147(3)	41(1)
C(4)	3976(4)	1864(2)	-294(3)	39(1)
C(42)	5587(4)	1991(2)	-1363(3)	51(1)
C(41)	4692(4)	2230(2)	-873(3)	40(1)
C(2)	4302(4)	-135(2)	2544(3)	38(1)
C(12)	1352(4)	-210(2)	3563(3)	51(1)
C(31)	1824(4)	2334(2)	-749(3)	40(1)
C(45)	5325(4)	3186(2)	-1344(3)	51(1)
C(16)	2460(4)	-1046(2)	3154(3)	49(1)
C(26)	6103(4)	-843(2)	2787(4)	53(1)
C(13)	538(5)	-576(3)	3945(4)	64(2)
C(3)	2773(4)	1969(2)	-161(3)	37(1)
C(22)	5206(4)	-538(2)	4127(3)	52(1)
C(15)	1657(5)	-1412(2)	3538(4)	60(1)
C(44)	6192(4)	2944(2)	-1817(4)	56(1)
C(43)	6324(5)	2349(2)	-1825(4)	60(1)
C(36)	870(4)	2598(2)	-352(4)	55(1)
C(14)	673(5)	-1176(3)	3920(4)	66(2)
C(23)	6102(5)	-859(3)	4720(4)	68(2)
C(24)	6975(5)	-1170(3)	4344(5)	74(2)
C(35)	-129(5)	2860(3)	-930(5)	76(2)
C(25)	6967(5)	-1166(3)	3378(4)	70(2)
C(33)	752(5)	2631(3)	-2297(4)	72(2)
C(34)	-180(5)	2870(3)	-1900(5)	78(2)
N(1)	8860(3)	183(2)	873(3)	43(1)
C(10)	10542(5)	794(2)	-1367(3)	51(1)
N(3)	9975(3)	786(2)	-474(2)	41(1)

(續上表)

N(2)	8232(3)	1149(2)	244(3)	51(1)
C(9)	8765(4)	1113(2)	-599(3)	53(1)
C(5)	8383(4)	-380(2)	1204(3)	52(1)
C(6)	7822(4)	598(2)	552(3)	52(1)
O(1)	7328(4)	2301(2)	791(3)	85(1)
C(7)	8862(5)	1535(2)	999(4)	60(1)
C(8)	8045(7)	1921(4)	1391(6)	118(3)
N(4)	8584(5)	561(2)	2972(4)	83(2)
C(17)	7847(5)	690(2)	3416(4)	60(1)
C(18)	6900(6)	866(3)	3982(5)	83(2)

表 S 三、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之鍵長 (Å)

Ni(1)-S(2)	2.1333(13)	C(31)-C(36)	1.397(6)
Ni(1)-S(4)	2.1420(12)	C(31)-C(3)	1.478(6)
Ni(1)-S(1)	2.1464(12)	C(45)-C(44)	1.363(7)
Ni(2)-N(3)	1.914(4)	C(16)-C(15)	1.385(6)
Ni(2)-N(3)#1	1.914(4)	C(26)-C(25)	1.372(7)
Ni(2)-N(1)#1	1.939(3)	C(13)-C(14)	1.376(8)
Ni(2)-N(1)	1.939(3)	C(22)-C(23)	1.390(7)
S(3)-C(3)	1.749(4)	C(15)-C(14)	1.387(8)
S(2)-C(2)	1.731(4)	C(44)-C(43)	1.366(7)
S(4)-C(4)	1.737(4)	C(36)-C(35)	1.390(7)
S(1)-C(1)	1.740(4)	C(23)-C(24)	1.363(8)
C(1)-C(2)	1.375(6)	C(24)-C(25)	1.376(8)
C(1)-C(11)	1.491(6)	C(35)-C(34)	1.374(9)
C(21)-C(22)	1.380(6)	C(33)-C(34)	1.354(8)
C(21)-C(26)	1.397(6)	N(1)-C(6)	1.488(6)
C(21)-C(2)	1.493(6)	N(1)-C(5)	1.491(6)
C(46)-C(45)	1.379(6)	C(10)-C(5)#1	1.492(7)
C(46)-C(41)	1.396(6)	C(10)-N(3)	1.501(5)
C(32)-C(31)	1.390(6)	N(3)-C(9)	1.501(6)
C(32)-C(33)	1.391(7)	N(2)-C(9)	1.417(6)
C(11)-C(16)	1.382(6)	N(2)-C(6)	1.427(6)
C(11)-C(12)	1.387(6)	N(2)-C(7)	1.473(6)
C(4)-C(3)	1.375(5)	C(5)-C(10)#1	1.492(7)
C(4)-C(41)	1.482(6)	O(1)-C(8)	1.369(8)
C(42)-C(43)	1.384(6)	C(7)-C(8)	1.428(8)
C(42)-C(41)	1.398(6)	N(4)-C(17)	1.138(7)
C(12)-C(13)	1.392(7)	C(17)-C(18)	1.463(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x+2 , -y , -z

表 S 四、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之鍵角($^\circ$)

S(3)-Ni(1)-S(2)	175.48(5)	C(32)-C(31)-C(36)	117.6(4)
S(3)-Ni(1)-S(4)	90.00(5)	C(32)-C(31)-C(3)	121.0(4)
S(2)-Ni(1)-S(4)	90.57(5)	C(36)-C(31)-C(3)	120.7(4)
S(3)-Ni(1)-S(1)	89.22(5)	C(44)-C(45)-C(46)	121.0(4)
S(2)-Ni(1)-S(1)	90.66(5)	C(11)-C(16)-C(15)	121.4(5)
S(4)-Ni(1)-S(1)	174.32(5)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(5)
N(3)-Ni(2)-N(3)#1	180	C(14)-C(13)-C(12)	120.6(5)
N(3)-Ni(2)-N(1)#1	87.1(2)	C(4)-C(3)-C(31)	128.0(4)
N(3)#1-Ni(2)-N(1)#1	92.9(2)	C(4)-C(3)-S(3)	117.3(3)
N(3)-Ni(2)-N(1)	92.9(2)	C(31)-C(3)-S(3)	114.4(3)
N(3)#1-Ni(2)-N(1)	87.1(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.8(5)
N(1)#1-Ni(2)-N(1)	180	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(5)
C(3)-S(3)-Ni(1)	106.66(14)	C(45)-C(44)-C(43)	119.3(4)
C(2)-S(2)-Ni(1)	105.82(14)	C(44)-C(43)-C(42)	120.9(5)
C(4)-S(4)-Ni(1)	106.42(14)	C(35)-C(36)-C(31)	120.5(5)
C(1)-S(1)-Ni(1)	105.86(14)	C(13)-C(14)-C(15)	119.3(5)
C(2)-C(1)-C(11)	126.3(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.1(5)
C(2)-C(1)-S(1)	118.0(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.8(5)
C(11)-C(1)-S(1)	115.5(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(5)
C(22)-C(21)-C(26)	118.3(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120.7(5)
C(22)-C(21)-C(2)	120.0(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(5)
C(26)-C(21)-C(2)	121.5(4)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(5)
C(45)-C(46)-C(41)	121.0(4)	C(6)-N(1)-C(5)	111.0(3)
C(31)-C(32)-C(33)	121.0(5)	C(6)-N(1)-Ni(2)	118.2(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118.4(4)	C(5)-N(1)-Ni(2)	108.0(3)
C(16)-C(11)-C(1)	120.9(4)	C(5)#1-C(10)-N(3)	106.2(4)
C(12)-C(11)-C(1)	120.4(4)	C(10)-N(3)-C(9)	111.5(3)
C(3)-C(4)-C(41)	125.2(4)	C(10)-N(3)-Ni(2)	109.0(3)
C(3)-C(4)-S(4)	118.7(3)	C(9)-N(3)-Ni(2)	118.0(3)
C(41)-C(4)-S(4)	116.0(3)	C(9)-N(2)-C(6)	113.7(4)
C(43)-C(42)-C(41)	120.7(4)	C(9)-N(2)-C(7)	116.6(4)
C(46)-C(41)-C(42)	117.1(4)	C(6)-N(2)-C(7)	115.8(4)
C(46)-C(41)-C(4)	120.7(4)	N(2)-C(9)-N(3)	113.5(4)
C(42)-C(41)-C(4)	121.9(4)	N(1)-C(5)-C(10)#1	106.9(3)
C(1)-C(2)-C(21)	125.6(4)	N(2)-C(6)-N(1)	113.2(3)
C(1)-C(2)-S(2)	119.3(3)	C(8)-C(7)-N(2)	114.1(5)

(續上表)

C(21)-C(2)-S(2)	114.8(3)	O(1)-C(8)-C(7)	118.4(7)
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(5)	N(4)-C(17)-C(18)	179.2(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x+2, -y, -z

表 S 五、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 某些原子間之最佳平面

plane 1 : Ni1,S1,S2,C1,C2(五元環)

$$1.830(10)x + 14.346(19)y + 10.293(11)z = 3.177(3)$$

$$\text{Ni1} : 0.0270(1)$$

$$\text{S1} : -0.0170(1) \quad \text{C1} : -0.008(3)$$

$$\text{S2} : -0.037(1) \quad \text{C2} : -0.035(3)$$

$$\text{原子平均偏移} : 0.027(\text{\AA})$$

plane 2 : Ni1,S3,S4,C3,C4(五元環)

$$3.079(9)x + 14.400(19)y + 9.512(11)z = 3.602(3)$$

$$\text{Ni1} : -0.041(1)$$

$$\text{S3} : 0.062(1) \quad \text{C3} : -0.066(2)$$

$$\text{S4} : 0.020(1) \quad \text{C4} : -0.026(2)$$

$$\text{原子平均偏移} : 0.047(\text{\AA})$$

plane 3 : C11,C12,C13,C14,C15,C16(苯環)

$$4.959(19)x + 1.010(40)y + 11.463(16)z = 4.725(5)$$

$$\text{C11} : -0.016(3) \quad \text{C14} : -0.016(4)$$

$$\text{C12} : -0.009(3) \quad \text{C15} : 0.010(4)$$

$$\text{C13} : 0.006(4) \quad \text{C16} : 0.006(3)$$

$$\text{原子平均偏移} : 0.011(\text{\AA})$$

plane 4 : C21,C22,C23,C24,C25,C26(苯環)

$$6.500(19)x + 18.145(30)y + 0.126(32)z = 2.464(16)$$

$$\text{C21} : -0.001(3) \quad \text{C24} : 0.002(4)$$

$$\text{C22} : -0.005(4) \quad \text{C25} : -0.008(4)$$

$$\text{C23} : 0.004(4) \quad \text{C26} : -0.008(4)$$

$$\text{原子平均偏移} : 0.006(\text{\AA})$$

plane 5 : C31,C32,C33,C34,C35,C36(苯環)

$$5.308(20)x + 19.839(24)y + 0.007(31)z = 5.606(6)$$

$$\text{C31} : -0.008(3) \quad \text{C34} : -0.010(4)$$

$$\text{C32} : -0.002(4) \quad \text{C35} : -0.001(4)$$

(續 上 表)

C33 : 0.011(4) C36 : 0.010(4)
原子平均偏移 : 0.008(Å)
dihedral angle : (1)46.4° (2)41.9° (3)70.6° (4)7.73(27)°

plane 6 : C41,C42,C43,C44,C45,C46(苯環)

$6.036(17)x + 1.136(45)y + 10.416(18)z = 2.180(16)$
C41 : -0.003(3) C44 : -0.001(4)
C42 : -0.001(3) C45 : -0.003(3)
C43 : 0.003(4) C46 : 0.005(3)
原子平均偏移 : 0.003(Å)

dihedral angle:

(1) plane 1 & plane 2 : 6.91(16)°
(2) plane 3 & plane 4 : 66.33(18)°
(3) plane 5 & plane 6 : 67.68(17)°

表 S 六、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 結構之原始資料表

Empirical formula	$\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Ni}_3\text{S}_8$
Formula weight	1486.02
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{n}$
Unit cell dimensions	$a = 10.918(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.895(5)$ Å $\beta = 99.661(12)^\circ$ $c = 14.102(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$3475.1(10)$ Å ³ , 2
Density (calculated)	1.420 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.093mm^{-1}
$F(000)$	1552
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.78 to 22.50°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 24, -15 \leq l \leq 14$
Reflections collected	4817
Independent reflections	4540 ($R_{\text{int}}=0.0681$)
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4533 / 0 / 413
Goodness-of-fit on F^2	1.037
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]	$R1 = 0.0527$, $wR2 = 0.1116$
R indices (all data)	$R1 = 0.1071$, $wR2 = 0.1457$
Extinction coefficient	0.0006(3)
Largest diff. Peak and hole	0.344 and -0.360eÅ^3

表 S 七、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之原子位置 $[\times 10^4]$ 及等價熱參數 $[\text{\AA}^2 \times 10^3]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atoms	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	8559(1)	920(1)	1232(1)	43(1)
Ni(2)	5000	0	0	39(1)
S(1)	7248(2)	508(1)	1995(1)	48(1)
S(3)	7219(2)	1579(1)	725(1)	44(1)
S(2)	9944(2)	295(1)	1785(1)	52(1)
S(4)	9817(2)	1291(1)	390(1)	51(1)
C(1)	8065(6)	-60(3)	2643(5)	42(2)
C(21)	10182(6)	-533(3)	3191(5)	42(2)
C(46)	9628(6)	2830(3)	-879(5)	51(2)
C(41)	9769(6)	2222(3)	-829(5)	41(2)
C(4)	9021(6)	1859(3)	-261(5)	40(2)
C(16)	7460(6)	-1051(3)	3175(5)	49(2)
C(32)	6886(7)	2351(3)	-1782(6)	59(2)
C(12)	6340(6)	-221(3)	3588(5)	53(2)
C(14)	5687(7)	-1183(4)	3948(6)	66(2)
C(11)	7304(6)	-446(3)	3168(5)	43(2)
C(42)	10660(7)	1974(3)	-1291(6)	58(2)
C(26)	11095(6)	-842(3)	2807(6)	55(2)
C(2)	9278(6)	-140(3)	2572(4)	41(2)
C(31)	6894(6)	2329(3)	-805(5)	43(2)
C(22)	10191(7)	-562(3)	4171(5)	52(2)
C(43)	11399(7)	2322(4)	-1777(6)	65(2)
C(44)	11225(7)	2917(4)	-1829(6)	62(2)
C(45)	10353(7)	3159(3)	-1369(6)	59(2)
C(23)	11104(8)	-862(4)	4755(6)	69(2)
C(15)	6659(7)	-1412(4)	3561(5)	62(2)
C(13)	5531(7)	-590(4)	3963(5)	67(2)
C(36)	5927(7)	2595(3)	-441(6)	60(2)
C(3)	7817(6)	1963(3)	-167(5)	40(2)
C(24)	12002(8)	-1155(4)	4379(8)	77(3)
C(33)	5948(8)	2623(4)	-2393(7)	76(3)
C(34)	4979(8)	2866(4)	-2041(8)	89(3)
C(35)	4973(8)	2857(4)	-1070(8)	80(3)
C(25)	11997(7)	-1145(4)	3402(7)	69(2)
N(3)	4916(5)	792(2)	-455(4)	42(1)
N(1)	3858(5)	145(2)	872(4)	44(2)
C(10)	5478(7)	814(3)	-1350(5)	57(2)
C(9)	3700(7)	1103(4)	-582(5)	60(2)
N(2)	3129(6)	1097(3)	256(5)	59(2)

(續上表)

C(5)	3427(7)	-417(4)	1218(5)	59(2)
C(6)	2782(7)	532(4)	529(6)	63(2)
N(4)	3613(7)	533(4)	3013(6)	84(2)
C(17)	2861(8)	667(4)	3443(6)	60(2)
C(7)	3641(8)	1495(4)	1049(6)	73(3)
C(18)	1908(8)	853(4)	3979(6)	84(3)
C(8)	3279(9)	2102(4)	857(8)	104(3)

表 S 八、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之鍵長(Å)

Ni(1)-S(2)	2.134(2)	C(12)-C(13)	1.389(10)
Ni(1)-S(4)	2.137(2)	C(14)-C(13)	1.369(11)
Ni(1)-S(3)	2.139(2)	C(14)-C(15)	1.376(10)
Ni(1)-S(1)	2.147(2)	C(42)-C(43)	1.392(9)
Ni(2)-N(3)	1.920(5)	C(26)-C(25)	1.371(10)
Ni(2)-N(3)#1	1.920(5)	C(31)-C(36)	1.390(9)
Ni(2)-N(1)	1.921(5)	C(31)-C(3)	1.491(9)
Ni(2)-N(1)#1	1.921(5)	C(22)-C(23)	1.367(10)
S(1)-C(1)	1.745(7)	C(43)-C(44)	1.376(10)
S(3)-C(3)	1.749(7)	C(44)-C(45)	1.358(10)
S(2)-C(2)	1.738(7)	C(23)-C(24)	1.366(11)
S(4)-C(4)	1.738(7)	C(36)-C(35)	1.386(11)
C(1)-C(2)	1.357(8)	C(24)-C(25)	1.377(12)
C(1)-C(11)	1.493(9)	C(33)-C(34)	1.362(12)
C(21)-C(22)	1.382(9)	C(34)-C(35)	1.370(12)
C(21)-C(26)	1.403(9)	N(3)-C(9)	1.490(8)
C(21)-C(2)	1.503(9)	N(3)-C(10)	1.494(8)
C(46)-C(45)	1.362(9)	N(1)-C(5)	1.481(9)
C(46)-C(41)	1.402(9)	N(1)-C(6)	1.486(9)
C(41)-C(42)	1.380(9)	C(10)-C(5)#1	1.487(10)
C(41)-C(4)	1.489(9)	C(9)-N(2)	1.425(9)
C(4)-C(3)	1.364(8)	N(2)-C(6)	1.418(10)
C(16)-C(15)	1.380(9)	N(2)-C(7)	1.479(10)
C(16)-C(11)	1.395(10)	C(5)-C(10)#1	1.487(10)
C(32)-C(33)	1.372(11)	N(4)-C(17)	1.141(9)
C(32)-C(31)	1.377(10)	C(17)-C(18)	1.449(11)
C(12)-C(11)	1.390(9)	C(7)-C(8)	1.458(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x+1 , -y , -z

表 S 九、 $[\text{NiL}^R][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之鍵角(°)

S(2)-Ni(1)-S(4)	89.27(8)	C(1)-C(2)-C(21)	126.3(6)
S(2)-Ni(1)-S(3)	177.15(9)	C(1)-C(2)-S(2)	119.2(5)
S(4)-Ni(1)-S(3)	90.06(7)	C(21)-C(2)-S(2)	114.1(5)
S(2)-Ni(1)-S(1)	90.75(8)	C(32)-C(31)-C(36)	118.4(7)
S(4)-Ni(1)-S(1)	175.98(9)	C(32)-C(31)-C(3)	121.0(6)
S(3)-Ni(1)-S(1)	90.11(7)	C(36)-C(31)-C(3)	120.1(7)
N(3)-Ni(2)-N(3)#1	180	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(7)
N(3)-Ni(2)-N(1)	92.9(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.4(7)
N(3)#1-Ni(2)-N(1)	87.1(2)	C(45)-C(44)-C(43)	118.8(7)
N(3)-Ni(2)-N(1)#1	87.1(2)	C(44)-C(45)-C(46)	121.9(7)
N(3)#1-Ni(2)-N(1)#1	92.9(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.7(8)
N(1)-Ni(2)-N(1)#1	180	C(14)-C(15)-C(16)	120.6(8)
C(1)-S(1)-Ni(1)	105.4(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.5(8)
C(3)-S(3)-Ni(1)	106.2(2)	C(35)-C(36)-C(31)	119.3(8)
C(2)-S(2)-Ni(1)	105.7(2)	C(4)-C(3)-C(31)	127.2(6)
C(4)-S(4)-Ni(1)	106.2(2)	C(4)-C(3)-S(3)	117.6(5)
C(2)-C(1)-C(11)	126.0(7)	C(31)-C(3)-S(3)	114.9(5)
C(2)-C(1)-S(1)	118.7(5)	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(8)
C(11)-C(1)-S(1)	115.0(5)	C(34)-C(33)-C(32)	120.0(9)
C(22)-C(21)-C(26)	118.4(7)	C(35)-C(34)-C(33)	119.5(9)
C(22)-C(21)-C(2)	120.2(6)	C(34)-C(35)-C(36)	121.1(8)
C(26)-C(21)-C(2)	121.1(6)	C(26)-C(25)-C(24)	120.1(8)
C(45)-C(46)-C(41)	120.5(7)	C(9)-N(3)-C(10)	111.5(5)
C(42)-C(41)-C(46)	117.6(6)	C(9)-N(3)-Ni(2)	118.9(4)
C(42)-C(41)-C(4)	121.3(6)	C(10)-N(3)-Ni(2)	108.1(4)
C(46)-C(41)-C(4)	121.0(6)	C(5)-N(1)-C(6)	110.4(6)
C(3)-C(4)-C(41)	125.4(6)	C(5)-N(1)-Ni(2)	109.7(4)
C(3)-C(4)-S(4)	119.0(5)	C(6)-N(1)-Ni(2)	117.2(4)
C(41)-C(4)-S(4)	115.5(5)	C(5)#1-C(10)-N(3)	108.0(6)
C(15)-C(16)-C(11)	120.8(7)	N(2)-C(9)-N(3)	113.6(6)
C(33)-C(32)-C(31)	121.6(8)	C(6)-N(2)-C(9)	114.0(6)
C(11)-C(12)-C(13)	120.8(8)	C(6)-N(2)-C(7)	116.2(7)
C(13)-C(14)-C(15)	119.5(7)	C(9)-N(2)-C(7)	117.3(7)
C(12)-C(11)-C(16)	117.8(6)	N(1)-C(5)-C(10)#1	106.2(5)
C(12)-C(11)-C(1)	121.0(7)	N(2)-C(6)-N(1)	113.6(6)
C(16)-C(11)-C(1)	120.9(6)	N(4)-C(17)-C(18)	178.3(10)
C(41)-C(42)-C(43)	120.7(7)	C(8)-C(7)-N(2)	113.0(8)

(續上表)

C(25)-C(26)-C(21)	120.2(8)
-------------------	----------

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x+1, -y, -z

表 S 十、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 某些原子間之最佳平面

plane 1 : Ni1,S1,S2,C1,C2(五元環)

$$1.857(15)x + 14.170(31)y + 10.258(16)z = 4.131(11)$$

Ni1 : 0.027(2)

S1 : -0.018(2) C1 : -0.006(4)

S2 : -0.035(2) C2 : -0.033(4)

原子平均偏移 : 0.026(Å)

plane 2 : Ni1,S3,S4,C3,C4(五元環)

$$2.705(14)x + 14.578(30)y + 9.565(17)z = 4.882(11)$$

Ni1 : -0.047(2)

S3 : 0.066(2) C3 : -0.065(4)

S4 : 0.028(2) C4 : -0.019(4)

原子平均偏移 : 0.049(Å)

plane 3 : C11,C12,C13,C14,C15,C16(苯環)

$$4.922x + 1.112y + 11.324z = 7.1465$$

C11 : -0.013(5) C14 : -0.008(6)

C12 : 0.012(5) C15 : 0.007(5)

C13 : -0.001(6) C16 : 0.004(5)

原子平均偏移 : 0.009(Å)

plane 4 : C21,C22,C23,C24,C25,C26(苯環)

$$6.189x + 18.685y + 0.222z = 5.3633$$

C21 : 0.014(5) C24 : 0.005(6)

C22 : -0.013(5) C25 : -0.003(6)

C23 : 0.004(6) C26 : -0.006(5)

原子平均偏移 : 0.009(Å)

plane 5 : C31,C32,C33,C34,C35,C36(苯環)

$$5.352(31)x + 19.804(37)y + 0.331(48)z = 8.285(14)$$

C31 : -0.009(5) C34 : -0.011(7)

C32 : -0.003(6) C35 : -0.001(6)

C33 : 0.013(6) C36 : 0.011(5)

原子平均偏移 : 0.009(Å)

plane 6 : C41,C42,C43,C44,C45,C46(苯環)

$$5.929(28)x + 2.283(73)y + 10.306(29)z = 5.446(36)$$

C41 : -0.001(5) C44 : -0.010(6)

C42 : -0.005(6) C45 : 0.003(6)

C43 : 0.011(6) C46 : 0.003(5)

(續 上 表)

原子平均偏移 : 0.007(Å)

dihedral angle:

(1) plane 1 & plane 2 : 5.03(25)°
(2) plane 3 & plane 4 : 66.71(27)°
(3) plane 5 & plane 6 : 63.78(28)°

表 S 十一、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 結構之原始資料表

Empirical formula	$\text{C}_{79}\text{H}_{93}\text{N}_4\text{Ni}_{2.50}\text{S}_8$
Formula weight	1517.83
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$\text{P}\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 9.8080(13)$ Å $\alpha = 87.53(2)^\circ$ $b = 16.564(3)$ Å $\beta = 81.651(13)^\circ$ $c = 23.993(4)$ Å $\gamma = 82.614(14)^\circ$
Volume, Z	$3823.3(10)$ Å ³ , 2
Density (calculated)	1.318 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.877mm^{-1}
F(0 0 0)	1602
Crystal size	0.1 x 0.15 x 1 mm
θ range for data collection	2.09 to 22.50°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 10, -17 \leq k \leq 17, -25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	10722
Independent reflections	9998 ($R_{\text{int}}=0.0409$)
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9969 / 366 / 984
Goodness-of-fit on F^2	1.024
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]	$R1 = 0.0666$, $wR2 = 0.1288$
R indices (all data)	$R1 = 0.1476$, $wR2 = 0.1851$
Extinction coefficient	0.00038(14)
Largest diff. Peak and hole	0.506 and -0.344eÅ^3

表 S 十二、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之原子位置 [$\times 10^4$] 及等價熱參數 [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atoms	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(2)	0	5000	5000	53(1)
S(5)	455(2)	6062(1)	4511(1)	64(1)
C(5)	-962(8)	6347(5)	4154(3)	53(2)
S(6)	-1982(2)	5069(1)	4719(1)	61(1)
C(6)	-2038(8)	5889(5)	4235(3)	54(2)
C(51)	-891(9)	7100(5)	3805(3)	60(2)
C(52)	252(10)	7206(6)	3428(4)	84(3)
C(53)	335(13)	7920(8)	3114(5)	110(4)
C(54)	-726(16)	8538(8)	3186(5)	114(5)
C(55)	-1832(13)	8455(6)	3568(5)	100(4)
C(56)	-1962(9)	7740(5)	3880(4)	77(3)
C(61)	-3246(8)	5989(4)	3929(3)	53(2)
C(62)	-3100(8)	6197(5)	3364(3)	64(2)
C(63)	-4210(10)	6274(5)	3061(4)	80(3)
C(64)	-5492(11)	6146(6)	3328(5)	98(3)
C(65)	-5658(10)	5922(6)	3892(5)	97(3)
C(66)	-4543(9)	5847(5)	4189(4)	75(3)
N(4)	1542(11)	6641(6)	6665(5)	124(3)
C(101)	1962(15)	6812(8)	7227(6)	137(5)
C(102)	2796(21)	5987(15)	7514(8)	215(10)
C(103)	3415(22)	6253(14)	7892(17)	362(23)
C(104)	4218(17)	5430(13)	8150(12)	357(19)
C(105)	2778(12)	6420(7)	6221(6)	146(5)
C(106)	3762(13)	7057(8)	6087(6)	168(6)
C(107)	4990(18)	6743(16)	5673(10)	258(13)
C(108)	6021(23)	6762(23)	5721(16)	482(32)
C(109)	686(12)	7395(8)	6498(6)	123(4)
C(110)	157(16)	7371(9)	5935(7)	149(5)
C(111)	-756(17)	8123(11)	5814(7)	173(6)
C(112)	-1285(17)	8205(11)	5264(7)	203(7)
C(113)	689(13)	5918(6)	6698(6)	148(5)
C(114)	-667(16)	6047(9)	7095(7)	199(8)
C(115)	-1666(25)	5400(12)	6991(10)	249(14)
C(116)	-1122(33)	4767(16)	7345(16)	390(24)
Ni(1)	2764(1)	1819(1)	2279(1)	73(1)

(續上表)

S(1)	2140(2)	752(2)	2729(1)	78(1)
C(1)	3369(8)	476(5)	3178(3)	61(2)
S(2)	4471(2)	1796(1)	2743(1)	73(1)
C(2)	4400(8)	939(5)	3186(3)	59(2)
S(3)	1036(3)	1869(2)	1828(1)	106(1)
S(4)	3447(4)	2846(2)	1805(1)	110(1)
C(11)	3221(10)	-293(6)	3509(4)	69(2)
C(12)	1983(11)	-418(7)	3830(4)	101(3)
C(13)	1853(15)	-1158(9)	4128(6)	131(5)
C(14)	2931(17)	-1762(8)	4103(6)	125(5)
C(15)	4158(14)	-1642(7)	3780(5)	112(4)
C(16)	4297(11)	-913(6)	3496(4)	86(3)
C(21)	5508(9)	793(5)	3551(4)	61(2)
C(22)	5183(10)	690(5)	4125(4)	85(3)
C(23)	6247(14)	567(6)	4471(5)	106(4)
C(24)	7613(14)	533(7)	4235(6)	111(4)
C(25)	7923(10)	637(6)	3668(5)	93(3)
C(26)	6894(9)	782(5)	3316(4)	71(2)
C(3A)	832(22)	2605(15)	1437(10)	61(5)
C(4A)	1842(27)	3093(15)	1430(10)	61(5)
C(31A)	-437(20)	2746(13)	1126(8)	61(4)
C(32A)	-764(29)	2053(16)	859(13)	85(6)
C(33A)	-1986(23)	2158(15)	561(10)	91(6)
C(34A)	-2772(25)	2945(17)	576(10)	106(6)
C(35A)	-2419(22)	3593(15)	833(9)	97(6)
C(35A)	-1200(22)	3527(12)	1120(8)	93(5)
C(41A)	1909(21)	3890(11)	1097(8)	74(4)
C(42A)	1830(22)	3909(12)	519(8)	88(5)
C(43A)	1822(25)	4663(14)	235(8)	107(6)
C(44A)	1947(24)	5372(14)	514(9)	107(7)
C(45A)	2045(24)	5338(12)	1084(9)	105(6)
C(46A)	2094(24)	4565(11)	1390(8)	96(6)
C(3)	1446(26)	2809(15)	1291(12)	63(6)
C(4)	2602(23)	3172(13)	1279(10)	70(5)
C(31)	313(20)	3030(13)	946(8)	75(5)
C(32)	-422(26)	2424(16)	776(12)	79(6)
C(33)	-1538(23)	2641(17)	478(9)	93(6)

(續上表)

C(34)	-1868(25)	3469(17)	309(10)	111(6)
C(35)	-1166(23)	4103(14)	499(9)	112(6)
C(36)	-38(21)	3891(12)	808(8)	97(6)
C(41)	3125(19)	3769(12)	848(8)	76(4)
C(42)	3257(21)	3580(12)	268(8)	95(5)
C(43)	3925(24)	4140(16)	-128(10)	116(7)
C(44)	4390(24)	4808(18)	57(14)	129(8)
C(45)	4263(26)	4997(15)	587(12)	128(8)
C(46)	3604(21)	4466(13)	1003(9)	97(5)
O(1)	7650(14)	1059(10)	1827(6)	250(6)
N(1)	5433(8)	-865(6)	498(4)	111(3)
N(2)	5522(10)	-118(10)	1273(4)	125(4)
N(3)	4713(9)	693(7)	582(5)	113(3)
Ni(4)	5000	0	0	113(1)
C(91)	5528(12)	-1644(8)	194(5)	125(4)
C(92)	5684(10)	-846(8)	998(5)	109(4)
C(93)	5988(13)	-169(8)	1842(5)	133(5)
C(94)	7600(14)	-156(10)	1795(5)	171(8)
C(95)	8207(23)	553(16)	1453(14)	525(37)
C(96)	4979(13)	615(12)	1086(7)	124(5)
C(97)	4025(12)	1470(9)	422(4)	120(5)
Ni(3)	0	0	10000	55(1)
S(7)	987(2)	1037(1)	9692(1)	65(1)
C(7)	-15(8)	1536(5)	9207(3)	55(2)
S(8)	-1586(2)	317(1)	9474(1)	66(1)
C(8)	-1151(8)	1199(5)	9116(3)	60(2)
C(71)	529(8)	2248(5)	8901(4)	63(2)
C(72)	942(10)	2853(6)	9188(4)	89(3)
C(73)	1490(13)	3509(7)	8884(6)	130(4)
C(74)	1597(14)	3557(8)	8316(6)	135(5)
C(75)	1187(15)	2964(8)	8043(5)	135(5)
C(76)	646(12)	2309(6)	8325(4)	103(4)
C(81)	-2120(9)	1547(5)	8712(4)	67(2)
C(82)	-2760(11)	2331(6)	8762(4)	103(3)
C(82)	-3665(13)	2664(8)	8377(6)	135(5)
C(84)	-3885(14)	2179(9)	7959(6)	135(5)
C(85)	-3235(11)	1414(8)	7902(4)	99(3)
C(86)	-2387(9)	1082(6)	8286(4)	78(3)

表 S 十三、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之鍵長(Å)

Ni(2)-S(5)#1	2.132(2)	C(111)-C(112)	1.48(2)
Ni(2)-S(5)	2.132(2)	C(113)-C(114)	1.51(2)
Ni(2)-S(6)	2.137(2)	C(114)-C(115)	1.59(2)
Ni(2)-S(6)#1	2.137(2)	C(115)-C(116)	1.42(3)
S(5)-C(5)	1.740(7)	Ni(1)-S(4)	2.131(3)
C(5)-C(6)	1.364(10)	Ni(1)-S(3)	2.132(3)
C(5)-C(51)	1.475(10)	Ni(1)-S(2)	2.136(2)
S(6)-C(6)	1.749(7)	Ni(1)-S(1)	2.142(3)
C(6)-C(61)	1.471(10)	S(1)-C(1)	1.736(7)
C(51)-C(52)	1.360(11)	C(1)-C(2)	1.348(10)
C(51)-C(56)	1.391(11)	C(1)-C(11)	1.484(11)
C(52)-C(53)	1.380(12)	S(2)-C(2)	1.737(8)
C(53)-C(54)	1.36(2)	C(2)-C(21)	1.483(10)
C(54)-C(55)	1.33(2)	S(3)-C(3A)	1.52(2)
C(55)-C(56)	1.382(12)	S(3)-C(3)	2.02(2)
C(61)-C(62)	1.376(10)	S(4)-C(4)	1.64(2)
C(61)-C(66)	1.378(10)	S(4)-C(4A)	1.91(2)
C(62)-C(63)	1.383(10)	C(11)-C(16)	1.372(11)
C(63)-C(64)	1.364(12)	C(11)-C(12)	1.374(12)
C(64)-C(65)	1.380(12)	C(12)-C(13)	1.404(14)
C(65)-C(66)	1.381(11)	C(13)-C(14)	1.35(2)
N(4)-C(109)	1.487(14)	C(14)-C(15)	1.37(2)
N(4)-C(105)	1.511(13)	C(15)-C(16)	1.374(12)
N(4)-C(101)	1.513(14)	C(21)-C(22)	1.376(11)
N(4)-C(113)	1.540(12)	C(21)-C(26)	1.392(11)
C(101)-C(102)	1.67(2)	C(22)-C(23)	1.414(12)
C(102)-C(103)	1.28(3)	C(23)-C(24)	1.37(2)
C(103)-C(104)	1.63(3)	C(24)-C(25)	1.357(14)
C(105)-C(106)	1.514(14)	C(25)-C(26)	1.400(11)
C(106)-C(107)	1.50(2)	C(3A)-C(4A)	1.35(3)
C(107)-C(108)	1.04(3)	C(3A)-C(31A)	1.53(3)
C(109)-C(110)	1.52(2)	C(4A)-C(41A)	1.52(3)
C(110)-C(111)	1.48(2)	C(31A)-C(35A)	1.41(3)
C(31A)-C(32A)	1.43(3)	N(2)-C(96)	1.35(2)
C(32A)-C(33A)	1.47(3)	N(2)-C(92)	1.38(2)
C(33A)-C(34A)	1.43(3)	N(2)-C(93)	1.496(14)
C(34A)-C(35A)	1.37(3)	N(3)-C(96)	1.27(2)

(續上表)

C(35A)-C(35A)	1.45(3)	N(3)-C(97)	1.438(14)
C(41A)-C(46A)	1.39(2)	N(3)-Ni(4)	1.814(10)
C(41A)-C(42A)	1.40(2)	Ni(4)-N(3)#3	1.814(10)
C(42A)-C(43A)	1.40(3)	Ni(4)-N(1)#3	1.871(11)
C(43A)-C(44A)	1.40(3)	C(91)-C(97)#3	1.507(14)
C(44A)-C(45A)	1.38(3)	C(93)-C(94)	1.57(2)
C(45A)-C(46A)	1.45(2)	C(94)-C(95)	1.54(3)
C(3)-C(4)	1.35(3)	C(97)-C(91)#3	1.507(14)
C(3)-C(31)	1.48(3)	Ni(3)-S(7)	2.132(2)
C(4)-C(41)	1.48(3)	Ni(3)-S(7)#4	2.132(2)
C(31)-C(32)	1.41(3)	Ni(3)-S(8)	2.143(2)
C(31)-C(36)	1.46(3)	Ni(3)-S(8)#4	2.143(2)
C(32)-C(33)	1.39(3)	S(7)-C(7)	1.745(7)
C(33)-C(34)	1.42(3)	C(7)-C(8)	1.356(10)
C(34)-C(35)	1.45(3)	C(7)-C(71)	1.479(10)
C(35)-C(36)	1.42(2)	S(8)-C(8)	1.732(8)
C(41)-C(46)	1.38(2)	C(8)-C(81)	1.500(10)
C(41)-C(42)	1.42(2)	C(71)-C(76)	1.370(11)
C(42)-C(43)	1.45(3)	C(71)-C(72)	1.374(11)
C(43)-C(44)	1.36(3)	C(72)-C(73)	1.404(13)
C(44)-C(45)	1.31(4)	C(73)-C(74)	1.35(2)
C(44)-C(44)#2	1.41(5)	C(74)-C(75)	1.339(14)
C(44)-C(45)#2	1.93(4)	C(75)-C(76)	1.377(12)
C(45)-C(46)	1.44(3)	C(81)-C(82)	1.370(12)
C(45)-C(44)#2	1.93(4)	C(81)-C(86)	1.381(11)
O(1)-C(95)	1.27(2)	C(82)-C(82)	1.418(13)
N(1)-C(92)	1.263(12)	C(82)-C(84)	1.37(2)
N(1)-C(91)	1.495(13)	C(84)-C(85)	1.35(2)
N(1)-Ni(4)	1.871(11)	C(85)-C(86)	1.379(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x , -y+1 , -z+1 #2 -x+1 , -y+1 , -z
 #3 -x+1 , -y , -z #4 -x , -y , -z+2

表 S 十四、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之鍵角(°)

S(5)#1-Ni(2)-S(5)	180.0	C(114)-C(113)-N(4)	113.6(9)
S(5)#1-Ni(2)-S(6)	89.02(8)	C(113)-C(114)-C(115)	110.9(12)
S(5)-Ni(2)-S(6)	90.98(8)	C(116)-C(115)-C(114)	97(3)
S(5)#1-Ni(2)-S(6)#1	90.98(8)	S(4)-Ni(1)-S(3)	90.44(13)
S(5)-Ni(2)-S(6)#1	89.02(8)	S(4)-Ni(1)-S(2)	89.18(11)
S(6)-Ni(2)-S(6)#1	180	S(3)-Ni(1)-S(2)	178.57(12)
C(5)-S(5)-Ni(2)	106.0(3)	S(4)-Ni(1)-S(1)	177.35(12)
C(6)-C(5)-C(51)	126.3(7)	S(3)-Ni(1)-S(1)	89.74(12)
C(6)-C(5)-S(5)	118.6(6)	S(2)-Ni(1)-S(1)	90.70(9)
C(51)-C(5)-S(5)	115.1(6)	C(1)-S(1)-Ni(1)	105.3(3)
C(6)-S(6)-Ni(2)	105.4(3)	C(2)-C(1)-C(11)	125.0(7)
C(5)-C(6)-C(61)	126.0(7)	C(2)-C(1)-S(1)	119.3(6)
C(5)-C(6)-S(6)	118.9(6)	C(11)-C(1)-S(1)	115.6(6)
C(61)-C(6)-S(6)	115.0(6)	C(2)-S(2)-Ni(1)	105.5(3)
C(52)-C(51)-C(56)	118.3(8)	C(1)-C(2)-C(21)	125.7(7)
C(52)-C(51)-C(5)	121.1(8)	C(1)-C(2)-S(2)	119.2(6)
C(56)-C(51)-C(5)	120.5(8)	C(21)-C(2)-S(2)	115.1(6)
C(51)-C(52)-C(53)	121.0(10)	C(3A)-S(3)-Ni(1)	115.5(8)
C(54)-C(53)-C(52)	120.0(11)	C(3)-S(3)-Ni(1)	99.1(7)
C(55)-C(54)-C(53)	119.6(11)	C(4)-S(4)-Ni(1)	116.5(8)
C(54)-C(55)-C(56)	121.8(11)	C(4A)-S(4)-Ni(1)	96.2(7)
C(55)-C(56)-C(51)	119.2(10)	C(16)-C(11)-C(12)	117.5(9)
C(62)-C(61)-C(66)	117.8(7)	C(16)-C(11)-C(1)	121.5(9)
C(62)-C(61)-C(6)	120.7(7)	C(12)-C(11)-C(1)	120.9(9)
C(66)-C(61)-C(6)	121.4(7)	C(11)-C(12)-C(13)	120.1(11)
C(61)-C(62)-C(63)	122.0(8)	C(14)-C(13)-C(12)	121.1(12)
C(64)-C(63)-C(62)	119.5(9)	C(13)-C(14)-C(15)	119.0(12)
C(63)-C(64)-C(65)	119.6(9)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(12)
C(64)-C(65)-C(66)	120.4(9)	C(11)-C(16)-C(15)	122.2(10)
C(61)-C(66)-C(65)	120.7(8)	C(22)-C(21)-C(26)	119.2(8)
C(109)-N(4)-C(105)	111.0(11)	C(22)-C(21)-C(2)	120.8(8)
C(109)-N(4)-C(101)	105.9(10)	C(26)-C(21)-C(2)	120.0(8)
C(105)-N(4)-C(101)	112.5(10)	C(21)-C(22)-C(23)	120.3(10)
C(109)-N(4)-C(113)	109.5(10)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(10)
C(105)-N(4)-C(113)	105.2(9)	C(25)-C(24)-C(23)	119.1(10)
C(101)-N(4)-C(113)	112.7(11)	C(24)-C(25)-C(26)	122.2(11)
N(4)-C(101)-C(102)	112.5(11)	C(21)-C(26)-C(25)	119.0(9)
C(103)-C(102)-C(101)	106(2)	C(4A)-C(3A)-S(3)	112(2)
C(102)-C(103)-C(104)	104(3)	C(4A)-C(3A)-C(31A)	128(2)
N(4)-C(105)-C(106)	115.9(9)	S(3)-C(3A)-C(31A)	120(2)
C(107)-C(106)-C(105)	110.6(12)	C(3A)-C(4A)-C(41A)	125(2)

(續上表)

C(108)-C(107)-C(106)	125(3)	C(3A)-C(4A)-S(4)	125(2)
N(4)-C(109)-C(110)	115.4(11)	C(41A)-C(4A)-S(4)	110(2)
C(111)-C(110)-C(109)	112.3(13)	C(35A)-C(31A)-C(32A)	125(2)
C(110)-C(111)-C(112)	118(2)	C(35A)-C(31A)-C(3A)	119(2)
C(32A)-C(31A)-C(3A)	116(2)	C(92)-N(2)-C(93)	115.3(14)
C(31A)-C(32A)-C(33A)	118(2)	C(96)-N(3)-C(97)	116.6(13)
C(34A)-C(33A)-C(32A)	117(2)	C(96)-N(3)-Ni(4)	132.8(12)
C(35A)-C(34A)-C(33A)	124(2)	C(97)-N(3)-Ni(4)	110.7(9)
C(34A)-C(35A)-C(35A)	122(2)	N(3)#3-Ni(4)-N(3)	180.000(1)
C(31A)-C(35A)-C(35A)	115(2)	N(3)#3-Ni(4)-N(1)	90.5(5)
C(46A)-C(41A)-C(42A)	124(2)	N(3)-Ni(4)-N(1)	89.5(5)
C(46A)-C(41A)-C(4A)	117(2)	N(3)#3-Ni(4)-N(1)#3	89.5(5)
C(42A)-C(41A)-C(4A)	120(2)	N(3)-Ni(4)-N(1)#3	90.5(5)
C(43A)-C(42A)-C(41A)	118(2)	N(1)-Ni(4)-N(1)#3	180.000(1)
C(42A)-C(43A)-C(44A)	121(2)	N(1)-C(91)-C(97)#3	107.6(10)
C(45A)-C(44A)-C(43A)	120(2)	N(1)-C(92)-N(2)	120.6(13)
C(44A)-C(45A)-C(46A)	120(2)	N(2)-C(93)-C(94)	111.4(10)
C(41A)-C(46A)-C(45A)	117(2)	C(95)-C(94)-C(93)	117(2)
C(4)-C(3)-C(31)	127(2)	O(1)-C(95)-C(94)	92(2)
C(4)-C(3)-S(3)	122(2)	N(3)-C(96)-N(2)	119(2)
C(31)-C(3)-S(3)	111(2)	N(3)-C(97)-C(91)#3	109.5(11)
C(3)-C(4)-C(41)	127(2)	S(7)-Ni(3)-S(7)#4	180
C(3)-C(4)-S(4)	111(2)	S(7)-Ni(3)-S(8)	90.87(8)
C(41)-C(4)-S(4)	122(2)	S(7)#4-Ni(3)-S(8)	89.13(8)
C(32)-C(31)-C(36)	122(2)	S(7)-Ni(3)-S(8)#4	89.13(8)
C(32)-C(31)-C(3)	121(2)	S(7)#4-Ni(3)-S(8)#4	90.87(8)
C(36)-C(31)-C(3)	118(2)	S(8)-Ni(3)-S(8)#4	180
C(33)-C(32)-C(31)	120(2)	C(7)-S(7)-Ni(3)	106.3(3)
C(32)-C(33)-C(34)	120(2)	C(8)-C(7)-C(71)	126.4(7)
C(33)-C(34)-C(35)	121(2)	C(8)-C(7)-S(7)	117.2(6)
C(36)-C(35)-C(34)	120(2)	C(71)-C(7)-S(7)	116.2(6)
C(35)-C(36)-C(31)	117(2)	C(8)-S(8)-Ni(3)	104.7(3)
C(46)-C(41)-C(42)	120(2)	C(7)-C(8)-C(81)	124.0(7)
C(46)-C(41)-C(4)	121(2)	C(7)-C(8)-S(8)	121.0(6)
C(42)-C(41)-C(4)	119(2)	C(81)-C(8)-S(8)	115.0(6)
C(41)-C(42)-C(43)	116(2)	C(76)-C(71)-C(72)	118.9(8)
C(44)-C(43)-C(42)	121(3)	C(76)-C(71)-C(7)	120.5(8)
C(45)-C(44)-C(43)	124(3)	C(72)-C(71)-C(7)	120.6(8)
C(45)-C(44)-C(44)#2	90(4)	C(71)-C(72)-C(73)	119.3(10)
C(43)-C(44)-C(44)#2	136(4)	C(74)-C(73)-C(72)	120.8(12)

(續上表)

C(45)-C(44)-C(45)#2	133(2)	C(75)-C(74)-C(73)	119.1(12)
C(43)-C(44)-C(45)#2	99(3)	C(74)-C(75)-C(76)	121.9(11)
C(44)#2-C(44)-C(45)#2	43(2)	C(71)-C(76)-C(75)	120.0(10)
C(44)-C(45)-C(46)	118(3)	C(82)-C(81)-C(86)	118.8(8)
C(44)-C(45)-C(44)#2	47(2)	C(82)-C(81)-C(8)	120.6(8)
C(46)-C(45)-C(44)#2	152(2)	C(86)-C(81)-C(8)	120.7(8)
C(41)-C(46)-C(45)	121(2)	C(81)-C(82)-C(82)	120.7(10)
C(92)-N(1)-C(91)	122.3(12)	C(84)-C(82)-C(82)	118.2(12)
C(92)-N(1)-Ni(4)	129.2(9)	C(85)-C(84)-C(82)	121.3(11)
C(91)-N(1)-Ni(4)	108.4(7)	C(84)-C(85)-C(86)	120.5(11)
C(96)-N(2)-C(92)	126.9(12)	C(85)-C(86)-C(81)	120.5(9)
C(96)-N(2)-C(93)	117.8(13)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x , -y+1 , -z+1 #2 -x+1 , -y+1 , -z

#3 -x+1 , -y , -z #4 -x , -y , -z+2

表 S 十五、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 某些原子間之最佳平面

plane 1 : Ni4,N1,N1A,N3,N3A

$$9.558(9)x + 4.453(70)y - 0.584(107)z = 4.779(5)$$

五個原子均完全位在此平面上

Mean deviation from plane=0.0000Å

plane 2 : Ni2,S5,S6,C5,C6(五元環)

$$-2.412(16)x + 9.434(24)y + 17.451(32)z = 13.465(11)$$

Ni2 -0.023(2)

S5 0.016(3)

S6 0.030(3)

C5 0.004(5)

C6 -0.027(5)

Mean deviation from plane=0.022Å

plane 3 : Ni3,S7,S8,C7,C8(五元環)

$$-3.758(15)x + 8.438(27)y + 16.369(35)z = 16.370(34)$$

Ni3 -0.001(2)

S7A -0.001(2)

S8A 0.002(3)

C7A 0.003(5)

C8A -0.004(5)

Mean deviation from plane=0.002Å

plane 4 : Ni1,S1,S2,C1,C2(五元環)

$$-3.980(16)x + 8.660(27)y + 15.695(38)z = 4.068(2)$$

Ni1 -0.015(2)

S1 0.015(3)

S2 0.014(3)

C1 -0.009(5)

C2 -0.006(5)

Mean deviation from plane=0.012Å

plane 5 : Ni1,S3,S4,C3,C4(五元環)

$$-3.739(49)x + 10.032(67)y + 14.422(134)z = 4.113(34)$$

Ni1 -0.034(6)

S3 0.011(9)

S4 0.056(8)

C3 0.026(15)

C4 -0.059(14)

Mean deviation from plane=0.041Å

(續上表)

plane6: C11 C12 C13 C14 C15 C16
 $4.618(39)x + 7.409(58)y + 20.651(50)z = 8.519(21)$
C11 -0.002(6) C14 0.003(9)
C12 -0.004(8) C15 -0.009(8)
C13 0.004(9) C16 0.009(7)
Mean deviation from plane=0.006Å

plane7: C21 C22 C23 C24 C25 C26
 $0.896(35)x + 16.451(9)y + 3.536(88)z = 3.063(41)$
C21 -0.008(6) C24 -0.005(8)
C22 -0.004(7) C25 -0.007(7)
C23 0.011(8) C26 0.014(6)
Mean deviation from plane=0.009Å

plane8: C31 C32 C33 C34 C35 C36
 $-5.050(73)x + 0.974(162)y + 18.404(133)z = 1.885(54)$
C31 -0.007(17) C34 -0.035(18)
C32 -0.007(18) C35 -0.021(17)
C33 0.029(17) C36 0.000(15)
Mean deviation from plane=0.021Å

plane9: C41 C42 C43 C44 C45 C46
 $8.308(42)x - 6.849(122)y + 4.317(189)z = 0.373(69)$
C41 0.008(13) C44 0.005(19)
C42 -0.004(13) C45 -0.001(17)
C43 -0.003(16) C46 0.006(15)
Mean deviation from plane=0.005Å

plane10: C51 C52 C53 C54 C55 C56
 $5.800(32)x + 7.548(55)y + 19.130(56)z = 12.130(38)$
C51 -0.009(6) C54 -0.011(9)
C52 0.012(7) C55 0.015(8)
C53 -0.002(8) C56 -0.004(6)
Mean deviation from plane=0.010Å

plane11: C61 C62 C63 C64 C65 C66
 $-0.480(36)x + 15.858(19)y + 5.887(85)z = 11.959(24)$
C61 0.007(6) C64 0.010(7)
C62 -0.003(6) C65 -0.006(7)
C63 -0.006(7) C66 -0.002(6)
Mean deviation from plane=0.006Å

(續上表)

plane12: C71 C72 C73 C74 C75 C76

$$8.453(24)x - 6.426(72)y + 1.141(121)z = 0.015(111)$$

C71 0.004(7) C74 -0.002(11)

C72 -0.004(8) C75 0.001(10)

C73 0.003(9) C76 -0.002(8)

Mean deviation from plane=0.003Å

plane13: C81 C82 C83 C84 C85 C86

$$-7.293(33)x + 6.636(88)y - 11.315(95)z = 10.382(78)$$

C81 -0.005(8) C84 0.012(7)

C82 -0.002(3) C85 -0.020(8)

C83 -0.003(3) C86 -0.016(5)

Mean deviation from plane=0.012Å

dihedral angle:

(1) plane4 & plane5 5.89(76)°

(2) plane6 & plane7 58.89(32) °

(3) plane8 & plane9 63.73(69) °

(4) plane10 & plane11 59.54(31) °

(5) plane12 & plane13 58.31(36) °

表 S 十六、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 結構之原始資料表

Empirical formula	$\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{N}_{10}\text{Ni}_3\text{S}_8$
Formula weight	1536.04
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
Unit cell dimensions	$a = 16.208(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.9485(11)$ Å $\beta = 98.592(8)^\circ$ $c = 19.258(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$3687.6(6)$ Å ³ , 2
Density (calculated)	1.383 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.034 mm^{-1}
$F(000)$	1600
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	2.01 to 24.99°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 19, 0 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$
Reflections collected	6735
Independent reflections	6485 ($R_{\text{int}}=0.0221$)
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6485 / 0 / 431
Goodness-of-fit on F^2	1.044
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]	$R1 = 0.0552$, $wR2 = 0.1221$
R indices (all data)	$R1 = 0.1014$, $wR2 = 0.1467$
Extinction coefficient	0.0000(2)
Largest diff. Peak and hole	0.465 and -0.329 eÅ^3

表 S 十七、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 之原子位置 $[\times 10^4]$ 及等價熱參數 $[\text{\AA}^2 \times 10^3]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atoms	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	1034(1)	6923(1)	2242(1)	40(1)
S(1)	2058(1)	6620(1)	1680(1)	57(1)
C(1)	2943(3)	7018(5)	2245(3)	51(1)
N(1)	3642(5)	827(7)	-576(5)	132(3)
Ni(2)	0	0	0	44(1)
S(2)	1866(1)	7508(1)	3133(1)	51(1)
N(2)	816(3)	-748(3)	791(2)	48(1)
C(2)	2861(3)	7387(5)	2902(3)	49(1)
S(3)	203(1)	6263(1)	1373(1)	49(1)
C(3)	-797(3)	6415(4)	1596(2)	43(1)
N(3)	1896(3)	-899(4)	77(2)	56(1)
S(4)	3(1)	7340(1)	2774(1)	45(1)
C(4)	-881(3)	6881(4)	2228(2)	43(1)
N(4)	740(3)	-298(3)	-766(2)	48(1)
C(5)	534(4)	-365(4)	1451(2)	54(1)
N(5)	546(3)	1601(4)	246(2)	52(1)
C(6)	1696(3)	-516(5)	748(3)	55(1)
C(7)	2701(4)	-1447(5)	94(3)	67(2)
C(8)	3479(4)	-724(7)	306(4)	87(2)
C(9)	3573(5)	159(8)	-187(5)	96(2)
C(10)	1642(3)	-162(5)	-514(3)	57(1)
C(11)	3754(4)	6982(7)	1973(3)	72(2)
C(12)	4246(4)	7928(8)	1988(4)	101(3)
C(13)	5014(5)	7850(12)	1740(5)	138(5)
C(14)	5267(6)	6874(18)	1496(5)	179(8)
C(15)	4794(6)	5975(13)	1481(5)	170(6)
C(16)	4027(4)	5995(9)	1721(4)	124(4)
C(17)	404(3)	424(4)	-1367(3)	52(1)
C(18)	706(4)	3687(4)	617(3)	68(2)
C(19)	627(3)	2512(4)	411(2)	46(1)
C(21)	3574(3)	7614(5)	3466(3)	53(1)
C(22)	3584(4)	8554(6)	3884(3)	67(2)
C(23)	4232(4)	8715(7)	4434(3)	81(2)
C(24)	4866(4)	7972(9)	4553(4)	102(3)
C(25)	4869(4)	7049(8)	4144(3)	96(3)
C(26)	4220(4)	6863(6)	3603(3)	77(2)
C(31)	-1483(3)	6056(5)	1049(3)	50(1)
C(32)	-1488(4)	4996(5)	757(3)	70(2)
C(33)	-2099(6)	4691(8)	205(4)	102(3)
C(34)	-2701(6)	5436(11)	-61(4)	117(4)
C(35)	-2721(4)	6491(8)	236(4)	94(3)

(續上表)

C(36)	-2116(3)	6789(6)	787(3)	65(2)
C(41)	-1689(3)	7005(6)	2489(3)	59(2)
C(42)	-2232(3)	6116(7)	2500(3)	78(2)
C(43)	-2963(5)	6242(11)	2763(4)	123(4)
C(44)	-3155(6)	7237(14)	3031(5)	152(6)
C(45)	-2633(6)	8148(12)	3023(5)	154(5)
C(46)	-1898(4)	8026(8)	2755(4)	100(3)

表 S 十八、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 之鍵長(Å)

Ni(1)-S(3)	2.1353(14)	N(5)-C(19)	1.137(6)
Ni(1)-S(2)	2.1365(14)	C(7)-C(8)	1.533(8)
Ni(1)-S(1)	2.1431(14)	C(8)-C(9)	1.443(11)
Ni(1)-S(4)	2.1466(14)	C(11)-C(16)	1.374(10)
S(1)-C(1)	1.733(5)	C(11)-C(12)	1.382(10)
C(1)-C(2)	1.365(7)	C(12)-C(13)	1.401(11)
C(1)-C(11)	1.486(7)	C(13)-C(14)	1.34(2)
N(1)-C(9)	1.113(10)	C(14)-C(15)	1.32(2)
Ni(2)-N(2)#1	2.066(4)	C(15)-C(16)	1.390(12)
Ni(2)-N(2)	2.066(4)	C(17)-C(5)#1	1.506(7)
Ni(2)-N(4)	2.067(4)	C(18)-C(19)	1.459(7)
Ni(2)-N(4)#1	2.067(4)	C(21)-C(26)	1.375(8)
Ni(2)-N(5)#1	2.131(4)	C(21)-C(22)	1.381(8)
Ni(2)-N(5)	2.131(4)	C(22)-C(23)	1.388(8)
S(2)-C(2)	1.742(5)	C(23)-C(24)	1.351(10)
N(2)-C(6)	1.467(6)	C(24)-C(25)	1.356(10)
N(2)-C(5)	1.486(6)	C(25)-C(26)	1.383(8)
C(2)-C(21)	1.487(7)	C(31)-C(32)	1.385(8)
S(3)-C(3)	1.748(5)	C(31)-C(36)	1.385(8)
C(3)-C(4)	1.363(6)	C(32)-C(33)	1.389(9)
C(3)-C(31)	1.477(6)	C(33)-C(34)	1.363(12)
N(3)-C(10)	1.449(7)	C(34)-C(35)	1.386(12)
N(3)-C(6)	1.452(6)	C(35)-C(36)	1.381(8)
N(3)-C(7)	1.456(7)	C(41)-C(42)	1.381(8)
S(4)-C(4)	1.734(5)	C(41)-C(46)	1.383(9)
C(4)-C(41)	1.480(7)	C(42)-C(43)	1.364(10)
N(4)-C(10)	1.479(6)	C(43)-C(44)	1.35(2)
N(4)-C(17)	1.480(6)	C(44)-C(45)	1.38(2)
C(5)-C(17)#1	1.506(7)	C(45)-C(46)	1.376(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x, -y, -z

表 S 十九、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 之鍵角(°)

S(3)-Ni(1)-S(2)	177.34(6)	C(10)-N(4)-Ni(2)	113.4(3)
S(3)-Ni(1)-S(1)	89.31(5)	C(17)-N(4)-Ni(2)	105.8(3)
S(2)-Ni(1)-S(1)	91.00(5)	N(2)-C(5)-C(17)#1	109.2(4)
S(3)-Ni(1)-S(4)	90.87(5)	C(19)-N(5)-Ni(2)	161.6(5)
S(2)-Ni(1)-S(4)	89.01(5)	N(3)-C(6)-N(2)	109.8(4)
S(1)-Ni(1)-S(4)	176.03(6)	N(3)-C(7)-C(8)	116.8(5)
C(1)-S(1)-Ni(1)	105.5(2)	C(9)-C(8)-C(7)	113.6(6)
C(2)-C(1)-C(11)	123.4(5)	N(1)-C(9)-C(8)	178.8(10)
C(2)-C(1)-S(1)	119.0(4)	N(3)-C(10)-N(4)	110.0(4)
C(11)-C(1)-S(1)	117.5(4)	C(16)-C(11)-C(12)	119.6(7)
N(2)#1-Ni(2)-N(2)	180	C(16)-C(11)-C(1)	119.9(7)
N(2)#1-Ni(2)-N(4)	85.6(2)	C(12)-C(11)-C(1)	120.5(7)
N(2)-Ni(2)-N(4)	94.4(2)	C(11)-C(12)-C(13)	118.6(9)
N(2)#1-Ni(2)-N(4)#1	94.4(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.6(11)
N(2)-Ni(2)-N(4)#1	85.6(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.6(9)
N(4)-Ni(2)-N(4)#1	180	C(14)-C(15)-C(16)	121.7(12)
N(2)#1-Ni(2)-N(5)#1	91.4(2)	C(11)-C(16)-C(15)	118.9(10)
N(2)-Ni(2)-N(5)#1	88.6(2)	N(4)-C(17)-C(5)#1	107.7(4)
N(4)-Ni(2)-N(5)#1	87.3(2)	N(5)-C(19)-C(18)	178.4(6)
N(4)#1-Ni(2)-N(5)#1	92.7(2)	C(26)-C(21)-C(22)	118.4(5)
N(2)#1-Ni(2)-N(5)	88.6(2)	C(26)-C(21)-C(2)	120.6(5)
N(2)-Ni(2)-N(5)	91.4(2)	C(22)-C(21)-C(2)	121.0(5)
N(4)-Ni(2)-N(5)	92.7(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(6)
N(4)#1-Ni(2)-N(5)	87.3(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(7)
N(5)#1-Ni(2)-N(5)	180	C(23)-C(24)-C(25)	120.3(6)
C(2)-S(2)-Ni(1)	105.4(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(7)
C(6)-N(2)-C(5)	114.6(4)	C(21)-C(26)-C(25)	120.8(7)
C(6)-N(2)-Ni(2)	113.4(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.1(5)
C(5)-N(2)-Ni(2)	104.6(3)	C(32)-C(31)-C(3)	120.9(5)
C(1)-C(2)-C(21)	124.3(5)	C(36)-C(31)-C(3)	120.9(5)
C(1)-C(2)-S(2)	119.0(4)	C(31)-C(32)-C(33)	120.7(7)
C(21)-C(2)-S(2)	116.5(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(8)
C(3)-S(3)-Ni(1)	105.6(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119.9(7)
C(4)-C(3)-C(31)	126.3(5)	C(36)-C(35)-C(34)	119.6(8)
C(4)-C(3)-S(3)	118.8(4)	C(35)-C(36)-C(31)	121.3(7)
C(31)-C(3)-S(3)	114.9(4)	C(42)-C(41)-C(46)	118.8(6)
C(10)-N(3)-C(6)	115.6(4)	C(42)-C(41)-C(4)	121.8(6)
C(10)-N(3)-C(7)	116.1(4)	C(46)-C(41)-C(4)	119.4(6)
C(6)-N(3)-C(7)	116.1(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.7(9)
C(4)-S(4)-Ni(1)	105.5(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.1(10)
C(3)-C(4)-C(41)	123.7(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.9(9)

(續上表)

C(3)-C(4)-S(4)	119.2(4)	C(46)-C(45)-C(44)	119.1(11)
C(41)-C(4)-S(4)	117.1(4)	C(45)-C(46)-C(41)	120.4(9)
C(10)-N(4)-C(17)	115.0(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :

#1 -x , -y , -z

表 S 二十、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 4 某些原子間之最佳平面

plane 1 : Ni1,S1,S2,C1,C2

$$-0.463(23)x + 11.142(5)y - 6.775(20)z = 6.148(9)$$

$$\text{Ni1} : -0.001(1) \quad \text{S1} : -0.005(2) \quad \text{S2} : 0.008(2)$$

$$\text{C1} : 0.014(3) \quad \text{C2} : -0.016(3)$$

原子平均偏離 0.010Å

plane 2 : Ni1,S3,S4,C3,C4

$$-0.162(20)x + 10.763(5)y - 8.239(17)z = 5.599(7)$$

$$\text{Ni1} : -0.012(1) \quad \text{S3} : 0.008(2) \quad \text{S4} : 0.016(2)$$

$$\text{C3} : 0.003(3) \quad \text{C4} : -0.015(3)$$

原子平均偏離 0.012Å

plane 3 : C11~C16(苯環)

$$5.054(46)x - 2.872(42)y + 16.607(31)z = 3.169(38)$$

$$\text{C11} : -0.001(5) \quad \text{C12} : 0.000(5) \quad \text{C13} : -0.001(7)$$

$$\text{C14} : 0.003(8) \quad \text{C15} : -0.003(8) \quad \text{C16} : 0.002(6)$$

原子平均偏離 0.002Å

plane 4 : C21~C26(苯環)

$$9.758(35)x - 6.000(29)y + 13.552(37)z = -3.359(35)$$

$$\text{C21} : 0.000(4) \quad \text{C22} : 0.008(4) \quad \text{C23} : -0.009(5)$$

$$\text{C24} : 0.003(5) \quad \text{C25} : 0.005(5) \quad \text{C26} : 0.006(5)$$

原子平均偏離 0.006Å

plane 5 : C31~C36(苯環)

$$-10.996(30)x - 4.071(29)y + 14.346(30)z = 0.683(20)$$

$$\text{C31} : -0.014(4) \quad \text{C32} : 0.005(4) \quad \text{C33} : 0.009(5)$$

$$\text{C34} : -0.014(5) \quad \text{C35} : 0.005(5) \quad \text{C36} : 0.009(4)$$

原子平均偏離 0.010Å

dihedral angle : (1)122.2° (2)125.6° (3)62.1° (4)10.4°

plane 6 : C41~C46(苯環)

$$5.45(46)x - 3.142(38)y + 16.251()z = 0.922(35)$$

$$\text{C41} : 0.002(4) \quad \text{C42} : 0.002(4) \quad \text{C43} : -0.008(6)$$

$$\text{C44} : 0.010(8) \quad \text{C35} : -0.005(7) \quad \text{C36} : -0.001(6)$$

原子平均偏離 0.006Å

dihedral angle:

$$(1) \text{ plane 1 \& plane 2} : 4.74(11)^\circ$$

$$(2) \text{ plane 3 \& plane 4} : 59.76(22)^\circ$$

$$(3) \text{ plane 5 \& plane 6} : 63.26(19)^\circ$$

表 S 二十一、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之磁性測量結果

T(K)	M(emu/g)	χ_c (emu/mole)	$\mu_{\text{eff},c}(\text{B.M.})$
2.0	1.36E-04	2.08E-01	1.82
3.0	9.69E-05	1.48E-01	1.88
4.0	7.62E-05	1.17E-01	1.93
5.0	6.40E-05	9.80E-02	1.98
7.0	4.91E-05	7.54E-02	2.06
10.0	3.77E-05	5.80E-02	2.15
15.0	2.80E-05	4.33E-02	2.28
20.0	2.19E-05	3.41E-02	2.34
25.0	1.76E-05	2.76E-02	2.35
30.0	1.50E-05	2.37E-02	2.38
35.0	1.32E-05	2.09E-02	2.42
40.0	1.19E-05	1.89E-02	2.46
45.0	1.08E-05	1.72E-02	2.49
49.9	9.83E-06	1.58E-02	2.51
59.9	8.36E-06	1.35E-02	2.55
69.9	7.23E-06	1.18E-02	2.57
79.9	6.35E-06	1.05E-02	2.59
90.0	5.63E-06	9.39E-03	2.60
100.0	5.03E-06	8.49E-03	2.61
120.2	4.15E-06	7.16E-03	2.62
140.1	3.47E-06	6.13E-03	2.62
160.2	2.96E-06	5.36E-03	2.62
180.2	2.59E-06	4.79E-03	2.63
200.3	2.27E-06	4.29E-03	2.62
220.3	2.00E-06	3.89E-03	2.62
240.3	1.78E-06	3.56E-03	2.62
260.4	1.60E-06	3.28E-03	2.62
280.4	1.45E-06	3.06E-03	2.62
300.2	1.33E-06	2.87E-03	2.62

樣品重量：30.01 毫克，磁場強度：5000 高斯

表 S 二十二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 磁性測量結果

T(K)	M(emu/g)	$\chi_c(\text{emu/mole})$	$\mu_{\text{eff},c}(\text{B.M.})$
2.0	2.23E-05	3.40E-02	0.74
3.0	1.70E-05	2.61E-02	0.79
4.0	1.39E-05	2.15E-02	0.83
5.0	1.20E-05	1.86E-02	0.86
7.0	1.02E-05	1.61E-02	0.95
10.0	9.81E-06	1.54E-02	1.11
15.0	1.00E-05	1.57E-02	1.37
20.0	9.81E-06	1.54E-02	1.57
25.0	9.32E-06	1.47E-02	1.71
30.0	8.77E-06	1.39E-02	1.82
35.0	8.20E-06	1.30E-02	1.91
40.0	7.66E-06	1.22E-02	1.98
45.0	7.15E-06	1.15E-02	2.03
49.9	6.67E-06	1.08E-02	2.07
59.9	5.85E-06	9.54E-03	2.14
69.8	5.16E-06	8.52E-03	2.18
79.9	4.59E-06	7.67E-03	2.21
90.0	4.11E-06	6.95E-03	2.24
100.1	3.69E-06	6.34E-03	2.25
120.2	3.07E-06	5.41E-03	2.28
140.1	2.58E-06	4.68E-03	2.29
160.2	2.22E-06	4.14E-03	2.30
180.3	1.91E-06	3.68E-03	2.30
200.4	1.67E-06	3.32E-03	2.31
220.1	1.48E-06	3.05E-03	2.32
240.5	1.32E-06	2.80E-03	2.32
259.7	1.18E-06	2.60E-03	2.32
280.4	1.07E-06	2.44E-03	2.34
300.5	9.82E-07	2.31E-03	2.35

樣品重量：31.72 毫克，磁場強度：5000 高斯

表 S 二十三、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之磁性測量結果

T(K)	M(emu/g)	$\chi_c(\text{emu/mole})$	$\mu_{\text{eff},c}(\text{B.M.})$
2.0	1.19E-04	3.63E-01	2.41
3.0	8.47E-05	2.59E-01	2.49
4.0	6.66E-05	2.04E-01	2.56
5.0	5.60E-05	1.72E-01	2.62
7.0	4.29E-05	1.32E-01	2.72
10.0	3.29E-05	1.02E-01	2.85
15.0	2.44E-05	7.60E-02	3.02
20.0	1.92E-05	6.00E-02	3.10
25.0	1.54E-05	4.86E-02	3.12
30.0	1.31E-05	4.17E-02	3.16
35.0	1.16E-05	3.69E-02	3.22
40.0	1.04E-05	3.33E-02	3.26
45.0	9.40E-06	3.04E-02	3.30
49.9	8.59E-06	2.79E-02	3.34
59.9	7.31E-06	2.40E-02	3.39
69.9	6.32E-06	2.10E-02	3.43
79.9	5.55E-06	1.87E-02	3.46
90.0	4.92E-06	1.68E-02	3.47
100.0	4.40E-06	1.52E-02	3.48
120.2	3.63E-06	1.28E-02	3.51
140.1	3.04E-06	1.10E-02	3.52
160.2	2.59E-06	9.70E-03	3.52
180.2	2.27E-06	8.71E-03	3.54
200.3	1.98E-06	7.84E-03	3.54
220.3	1.75E-06	7.13E-03	3.55
240.3	1.56E-06	6.56E-03	3.55
260.4	1.40E-06	6.08E-03	3.56
280.4	1.27E-06	5.69E-03	3.57
300.2	1.16E-06	5.35E-03	3.58

樣品重量：34.33 毫克，磁場強度：5000 高斯

表 S 二十四、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 磁性測量結果

T(K)	M(emu/g)	χ c(emu/mole)	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})$
2.0	2.78E-04	4.27E-01	2.61
3.0	2.41E-04	3.70E-01	2.98
4.0	2.09E-04	3.22E-01	3.20
5.0	1.86E-04	2.86E-01	3.38
7.0	1.44E-04	2.23E-01	3.53
10.0	1.07E-04	1.65E-01	3.64
15.0	7.40E-05	1.14E-01	3.71
20.0	5.64E-05	8.75E-02	3.74
25.0	4.54E-05	7.06E-02	3.76
30.1	3.80E-05	5.93E-02	3.77
35.0	3.27E-05	5.10E-02	3.78
40.0	2.86E-05	4.48E-02	3.78
45.0	2.54E-05	3.98E-02	3.78
49.9	2.28E-05	3.59E-02	3.78
59.9	1.89E-05	3.00E-02	3.79
69.9	1.62E-05	2.57E-02	3.79
80.0	1.41E-05	2.25E-02	3.80
90.1	1.25E-05	2.01E-02	3.80
100.1	1.12E-05	1.80E-02	3.80
120.2	9.31E-06	1.52E-02	3.82
140.2	7.92E-06	1.30E-02	3.82
160.2	6.92E-06	1.15E-02	3.84
180.2	6.10E-06	1.02E-02	3.84
200.1	5.47E-06	9.27E-03	3.85
220.5	4.93E-06	8.43E-03	3.86
240.5	4.48E-06	7.75E-03	3.86
260.6	4.11E-06	7.17E-03	3.87
280.6	3.79E-06	6.69E-03	3.87
300.6	3.66E-06	6.48E-03	3.95

樣品重量：23.13 毫克，磁場強度：5000 高斯

表 S 二十五、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 5 磁性測量結果

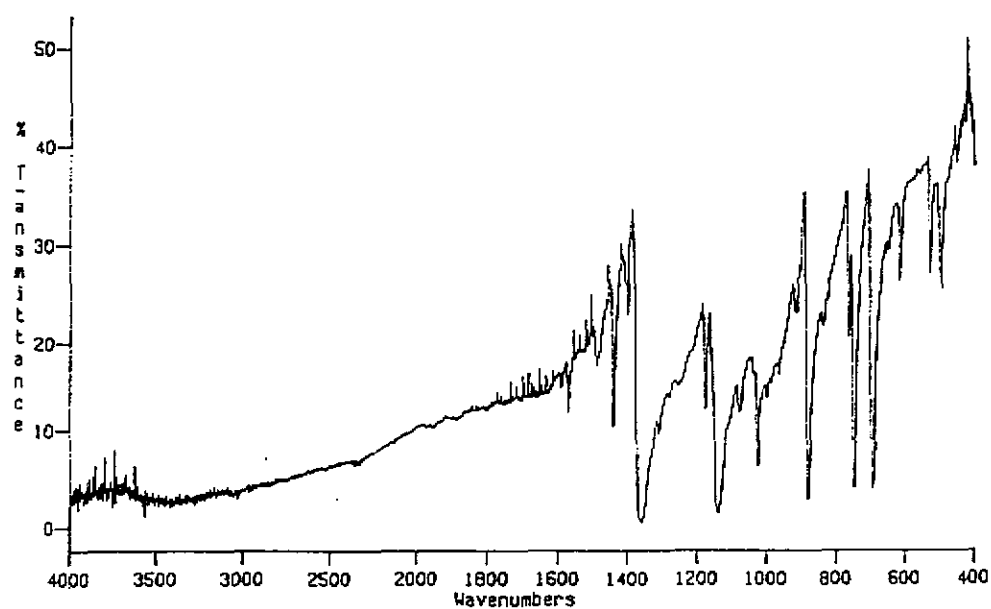
T(K)	M(emu/g)	$\chi_c(\text{emu/mole})$	$\mu_{\text{eff},c}(\text{B.M.})$
2.0	1.48E-04	2.28E-01	1.91
3.0	1.14E-04	1.75E-01	2.05
4.0	9.33E-05	1.43E-01	2.14
5.0	7.90E-05	1.22E-01	2.20
7.0	6.06E-05	9.35E-02	2.29
10.0	4.53E-05	7.01E-02	2.37
15.0	3.17E-05	4.93E-02	2.43
20.0	2.38E-05	3.73E-02	2.44
25.0	1.89E-05	2.98E-02	2.44
30.0	1.56E-05	2.47E-02	2.44
35.0	1.33E-05	2.12E-02	2.43
40.0	1.15E-05	1.85E-02	2.43
45.0	1.02E-05	1.64E-02	2.43
49.9	9.08E-06	1.47E-02	2.43
59.9	7.49E-06	1.23E-02	2.43
69.9	6.34E-06	1.06E-02	2.43
80.0	5.50E-06	9.27E-03	2.44
90.1	4.83E-06	8.25E-03	2.44
100.2	4.30E-06	7.44E-03	2.44
120.2	3.54E-06	6.27E-03	2.46
140.2	2.96E-06	5.40E-03	2.46
160.1	2.54E-06	4.74E-03	2.46
180.4	2.20E-06	4.23E-03	2.47
200.4	1.93E-06	3.82E-03	2.47
220.5	1.72E-06	3.50E-03	2.49
240.5	1.54E-06	3.22E-03	2.49
260.6	1.38E-06	2.98E-03	2.49
280.6	1.26E-06	2.79E-03	2.50
300.6	1.15E-06	2.62E-03	2.51

樣品重量：26.18 毫克，磁場強度：5000 高斯

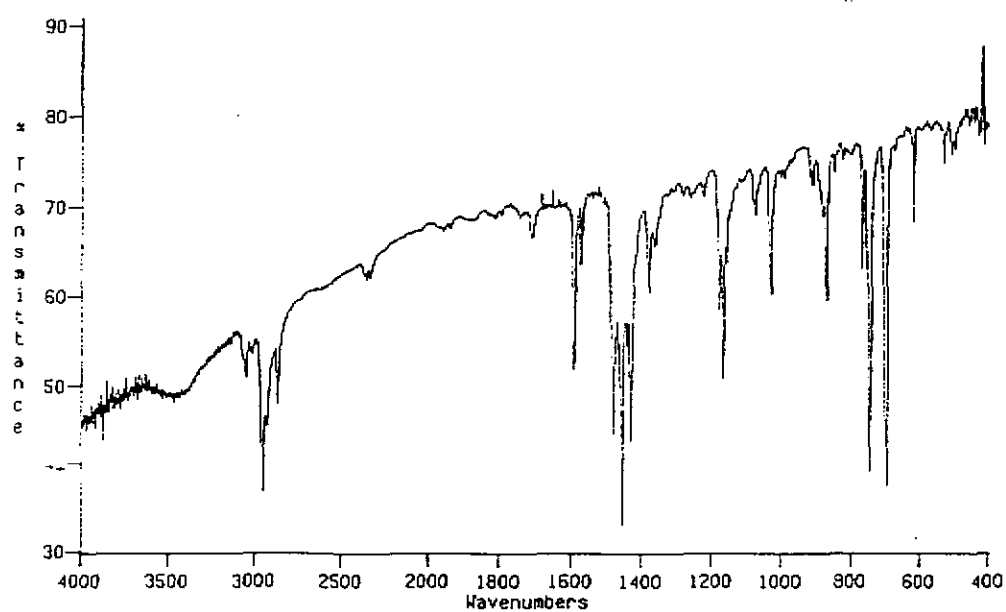
表 S 二十六、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ 6 磁性測量結果

T(K)	M(emu/g)	χ_c (emu/mole)	μ_{eff} (B.M.)
2.0	9.19E-05	1.27E-01	1.43
3.0	6.73E-05	9.33E-02	1.50
4.0	5.52E-05	7.67E-02	1.56
5.0	4.89E-05	6.81E-02	1.65
7.0	4.08E-05	5.70E-02	1.79
10.0	3.42E-05	4.78E-02	1.96
15.0	2.73E-05	3.83E-02	2.15
20.0	2.22E-05	3.13E-02	2.24
25.0	1.81E-05	2.57E-02	2.27
30.0	1.55E-05	2.21E-02	2.30
35.0	1.36E-05	1.95E-02	2.33
40.0	1.21E-05	1.74E-02	2.36
45.0	1.09E-05	1.58E-02	2.38
49.9	9.92E-06	1.44E-02	2.40
59.9	8.39E-06	1.23E-02	2.43
69.9	7.26E-06	1.08E-02	2.45
79.8	6.38E-06	9.54E-03	2.47
90.0	5.67E-06	8.58E-03	2.49
100.1	5.10E-06	7.78E-03	2.50
120.0	4.22E-06	6.58E-03	2.51
140.2	3.61E-06	5.73E-03	2.54
160.2	3.11E-06	5.05E-03	2.54
180.3	2.72E-06	4.51E-03	2.55
200.3	2.41E-06	4.09E-03	2.56
220.1	2.16E-06	3.74E-03	2.56
240.4	1.95E-06	3.45E-03	2.57
260.4	1.77E-06	3.20E-03	2.58
280.4	1.62E-06	3.00E-03	2.59
300.5	1.50E-06	2.83E-03	2.61

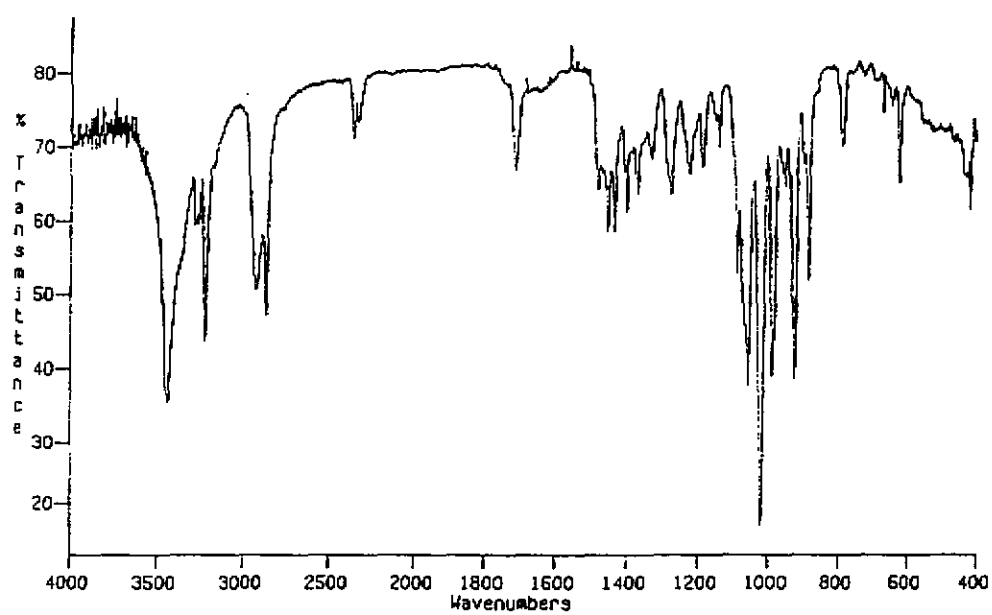
樣品重量：24.51 毫克，磁場強度：5000 高斯



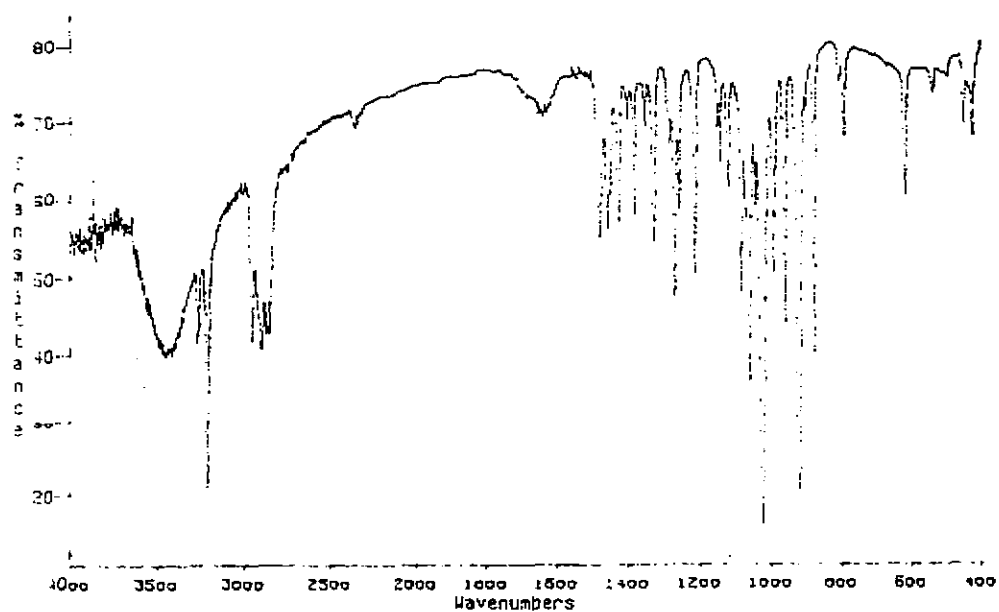
圖一、 Ni(dpt)_2 之紅外線光譜圖



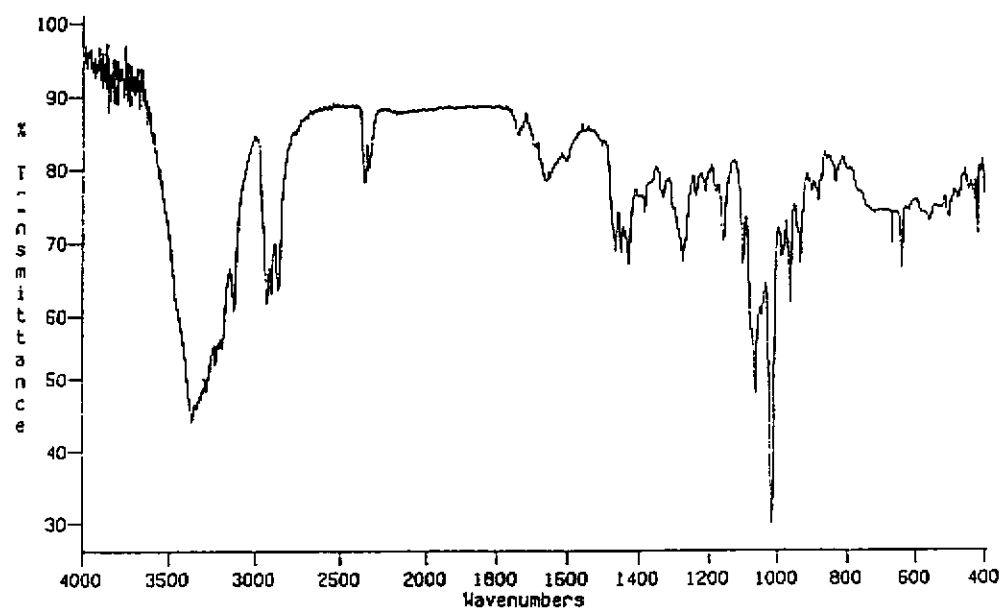
圖二、 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni(dpt)}_2]$ 之紅外線光譜圖



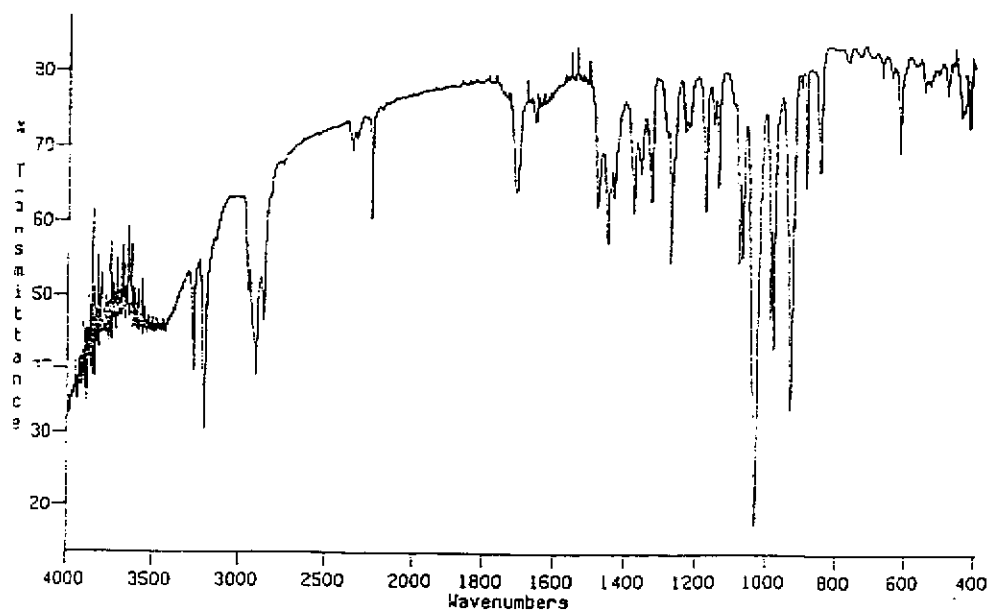
圖三、 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) 之紅外線光譜圖



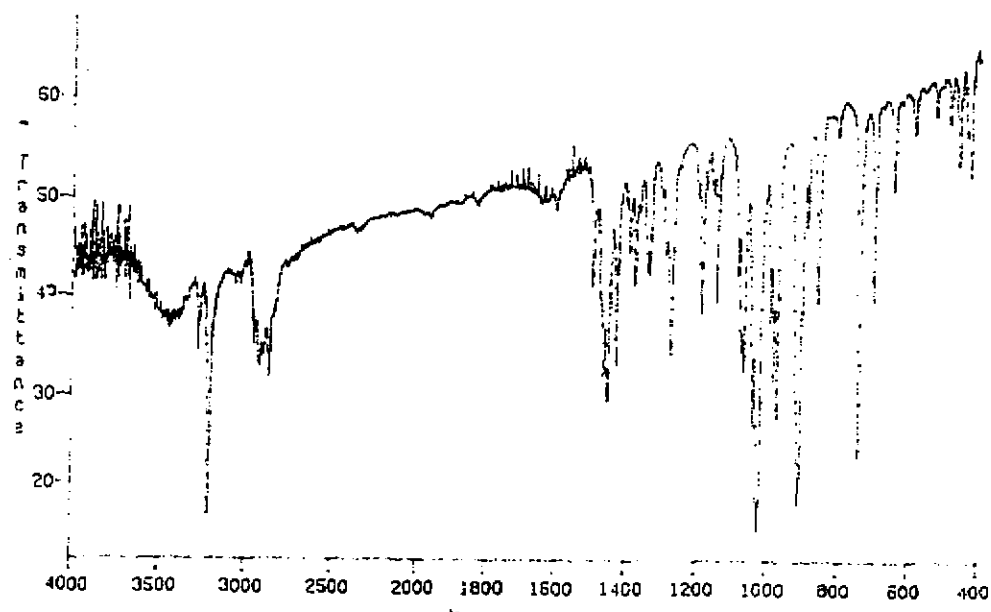
圖四、 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) 之紅外線光譜圖



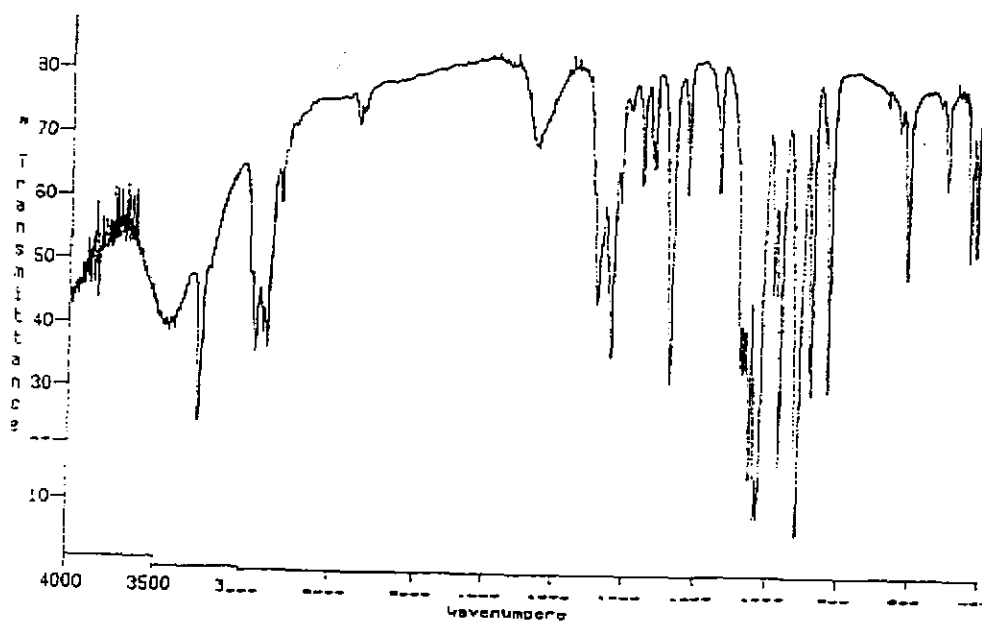
圖五、 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 之紅外線光譜圖



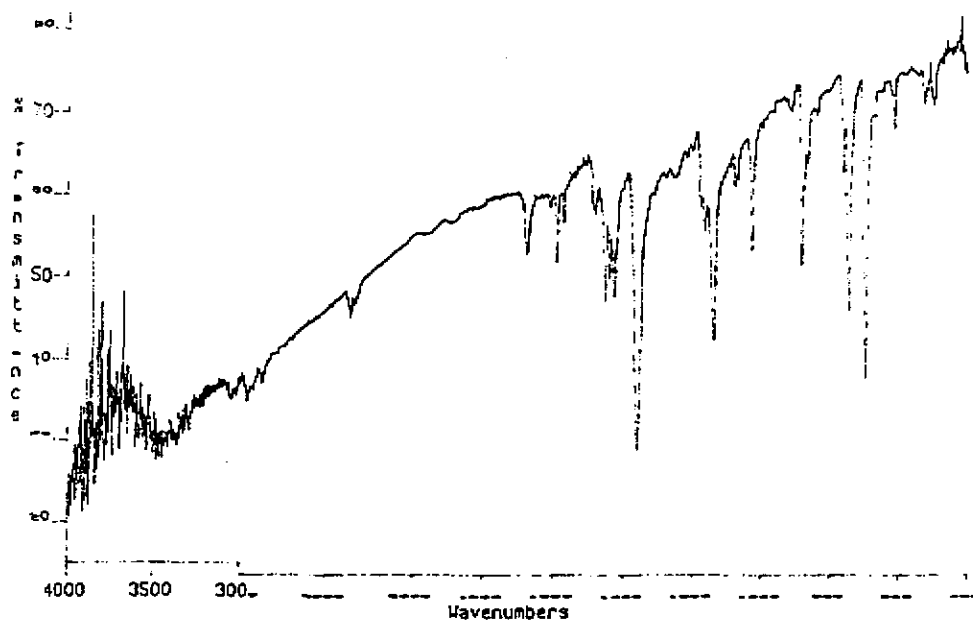
圖六、 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 之紅外線光譜圖



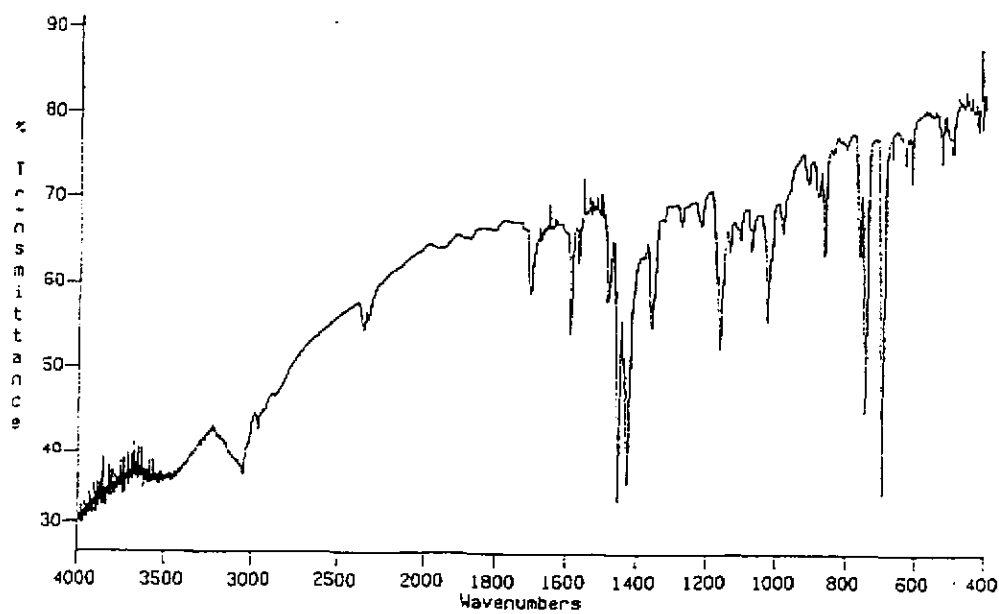
圖七、 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 之紅外線光譜圖



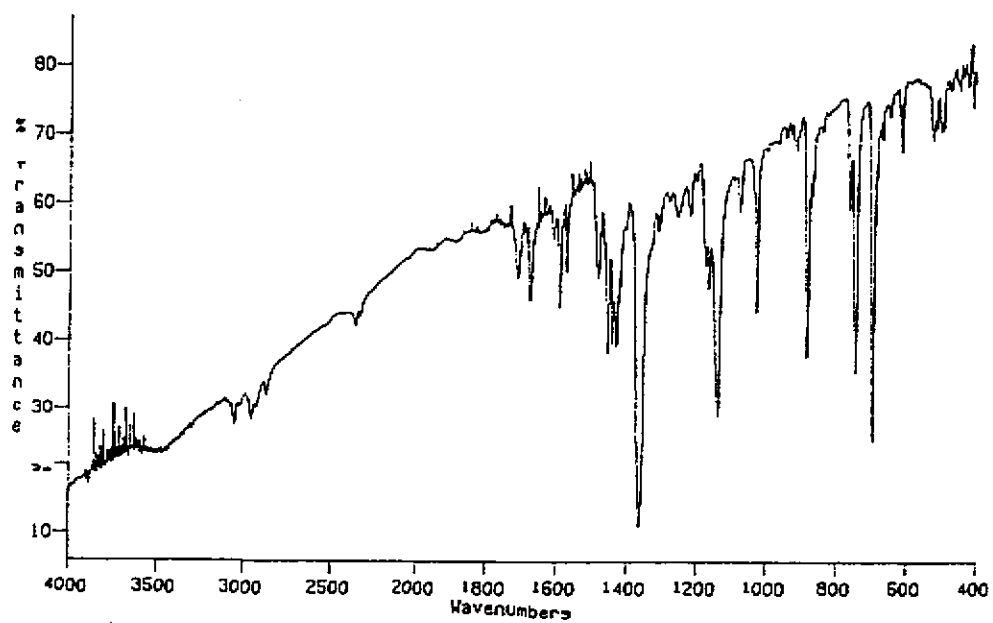
圖八、 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$) 之紅外線光譜圖



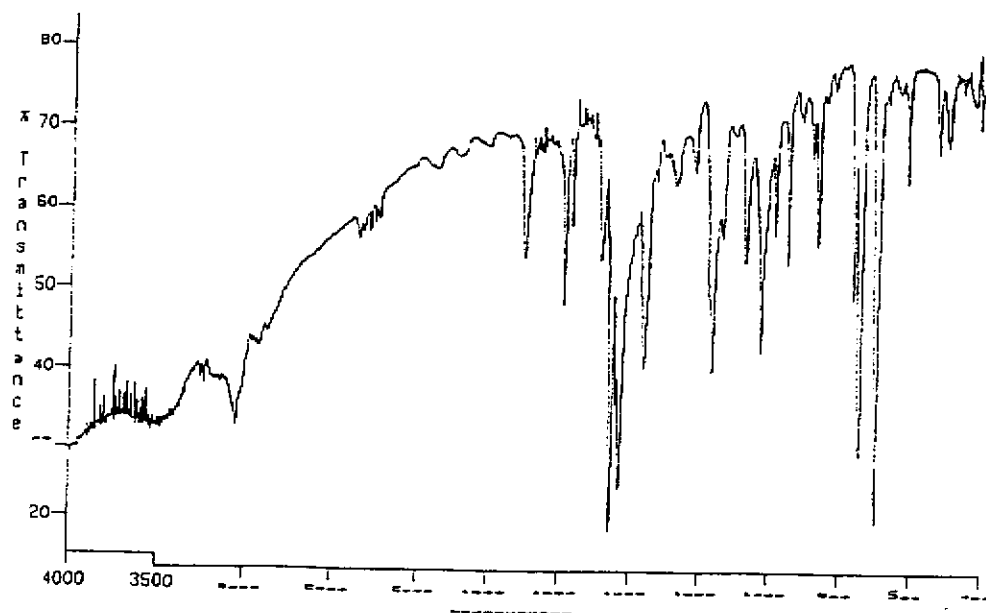
圖九、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之紅外線光譜圖



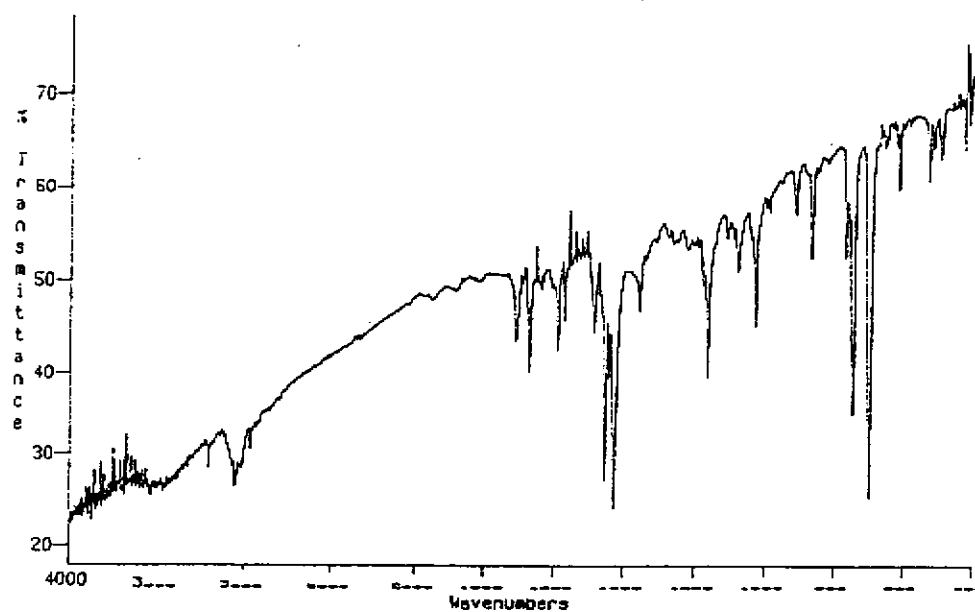
圖十、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$ 2 之紅外線光譜圖



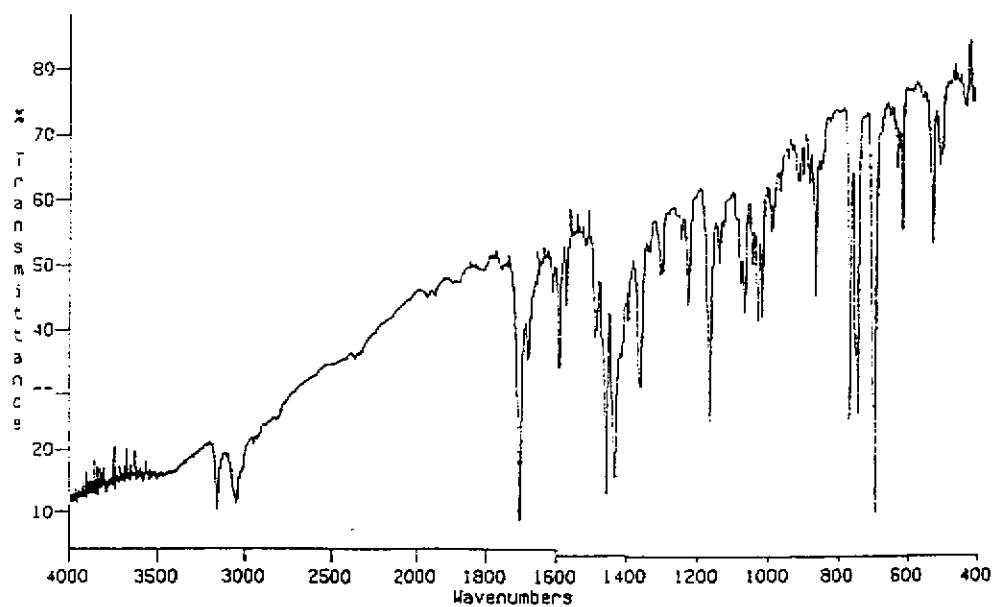
圖十一、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$ 3 之紅外線光譜圖



圖十二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 之紅外線光譜圖



圖十三、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 5 之紅外線光譜圖



圖十四、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_3)$ 6 之紅外線光譜圖

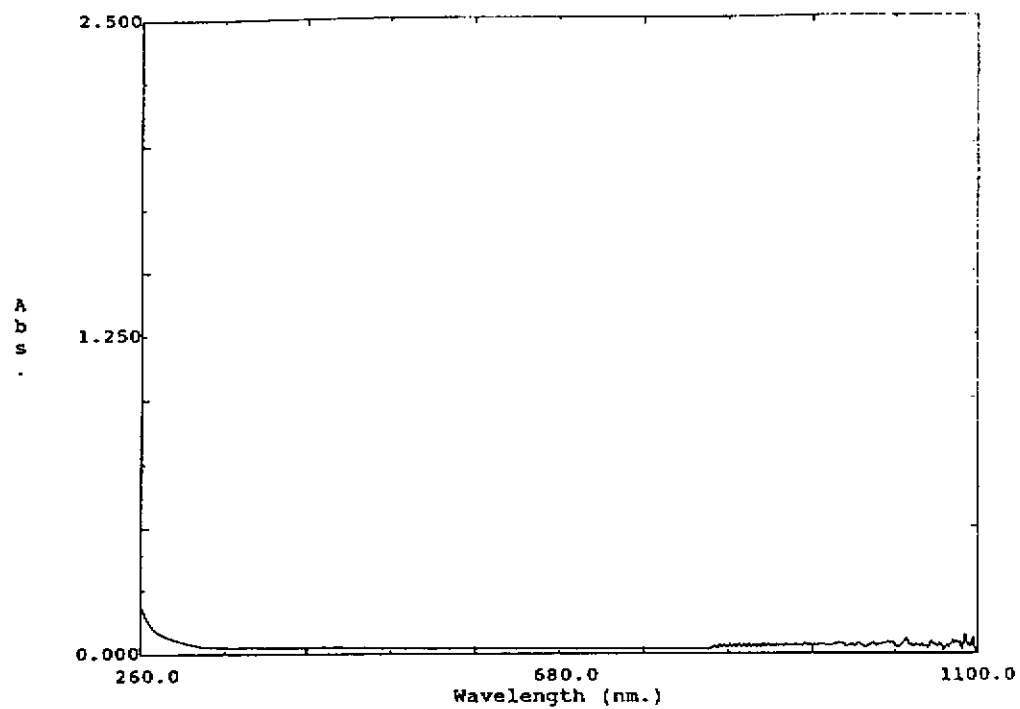


圖 S 十五、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) 之溶液紫外-可見光光譜圖

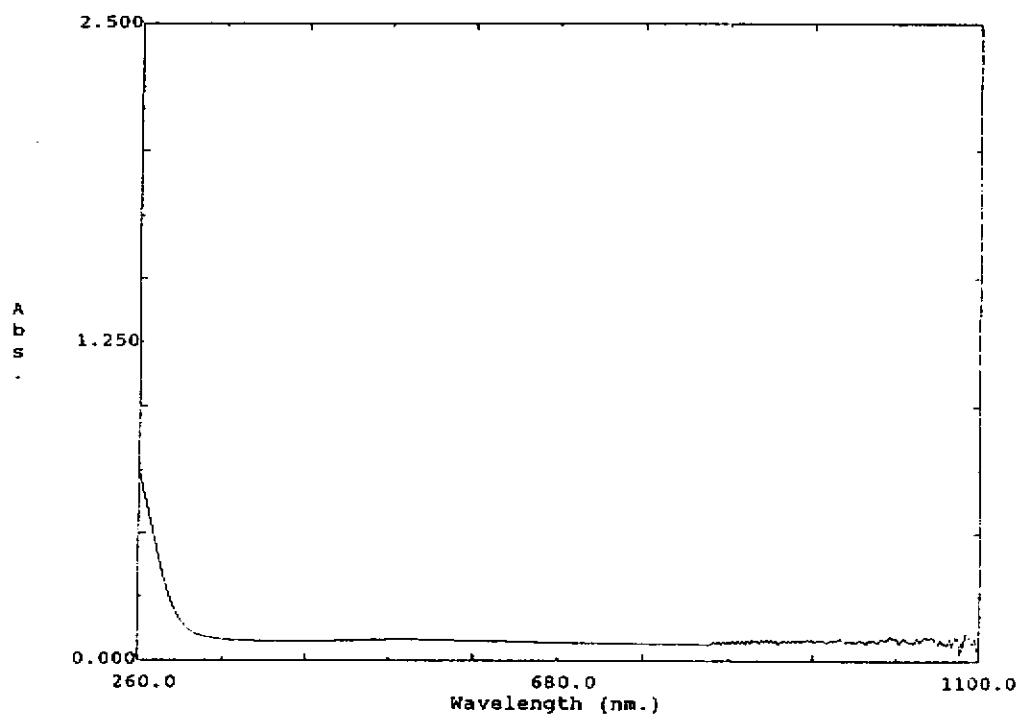


圖 S 十六、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) 之溶液紫外-可見光光譜圖

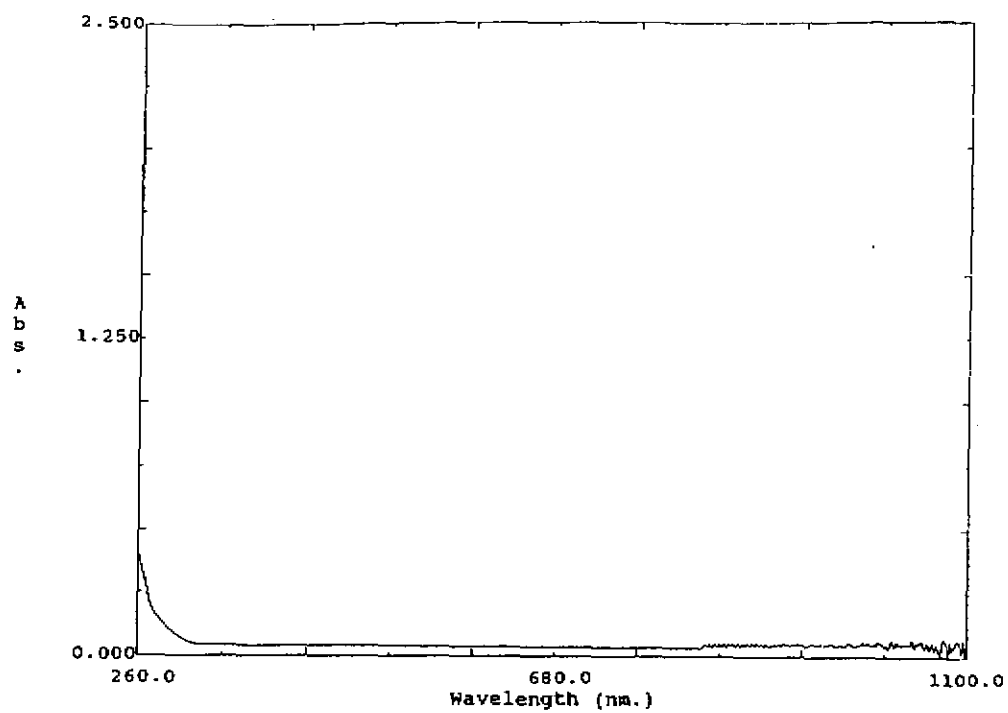


圖 S 十七、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 之溶液紫外-可見光光譜圖

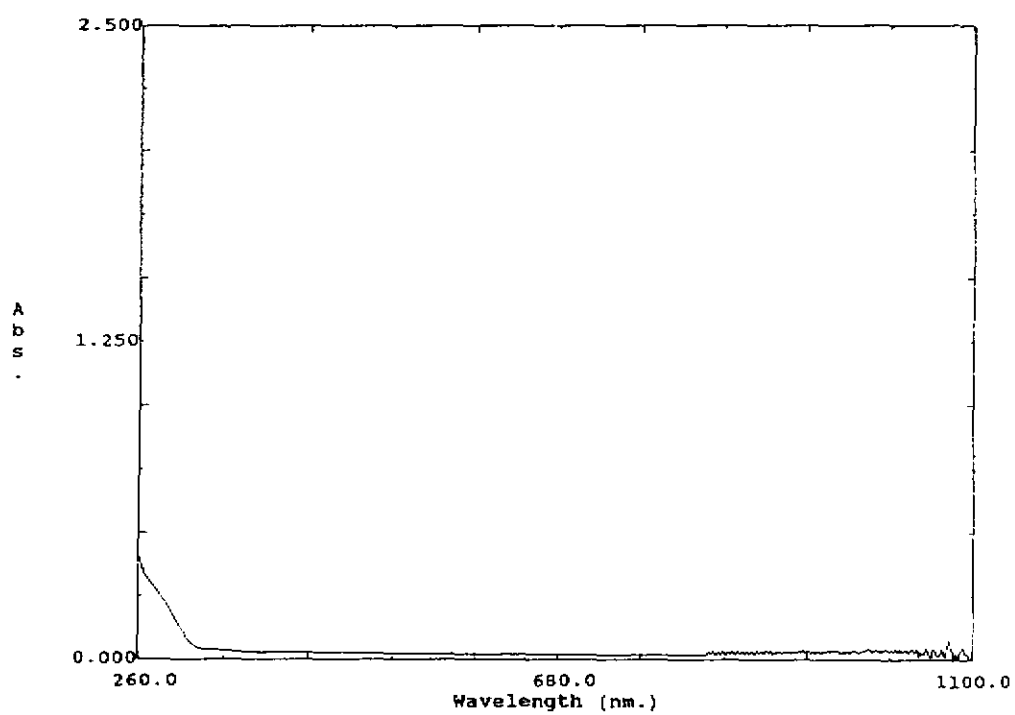


圖 S 十八、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) 之溶液紫外-可見光光譜圖

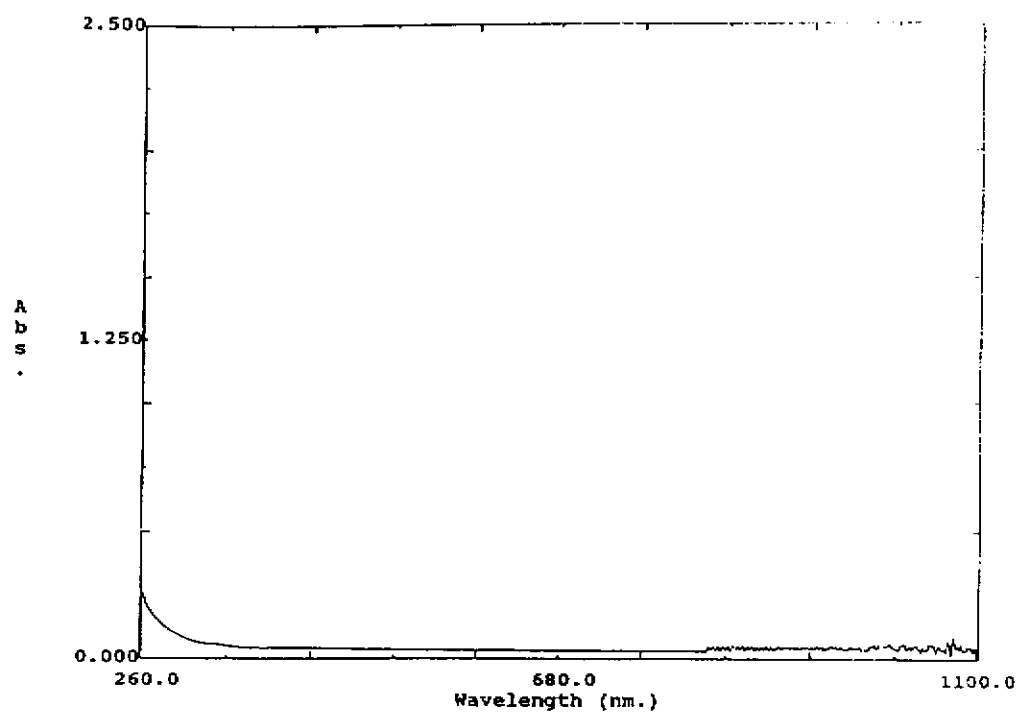


圖 S 十九、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 之溶液紫外-可見光光譜圖

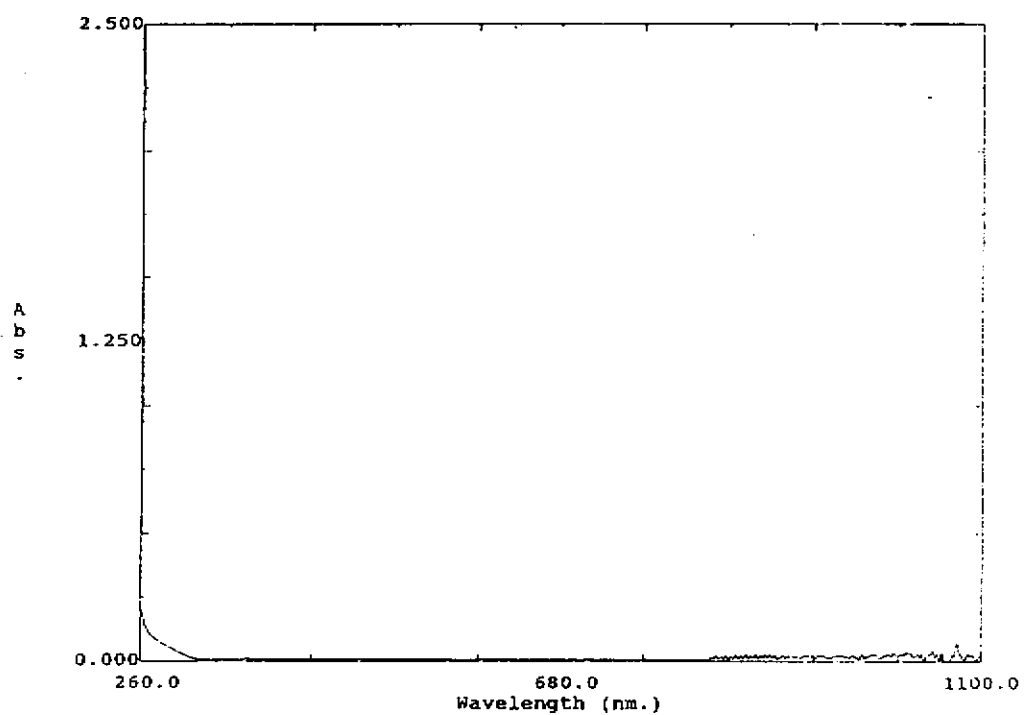


圖 S 二十、 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{CH}_3)$ 之溶液紫外-可見光光譜圖

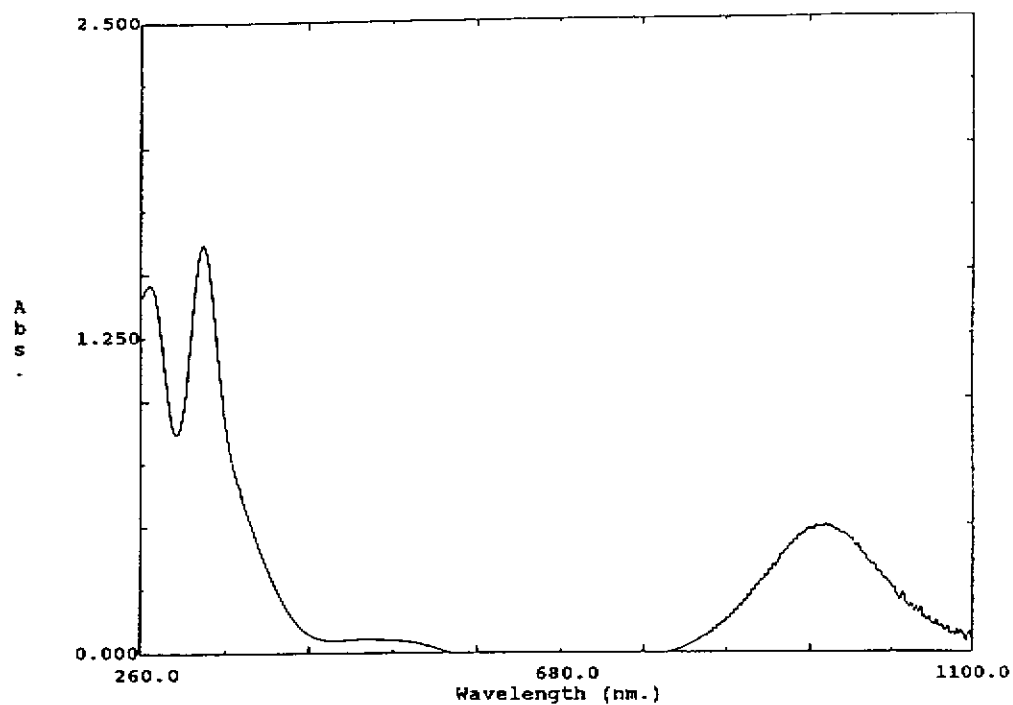


圖 S 二十一、 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 之溶液紫外-可見光光譜圖

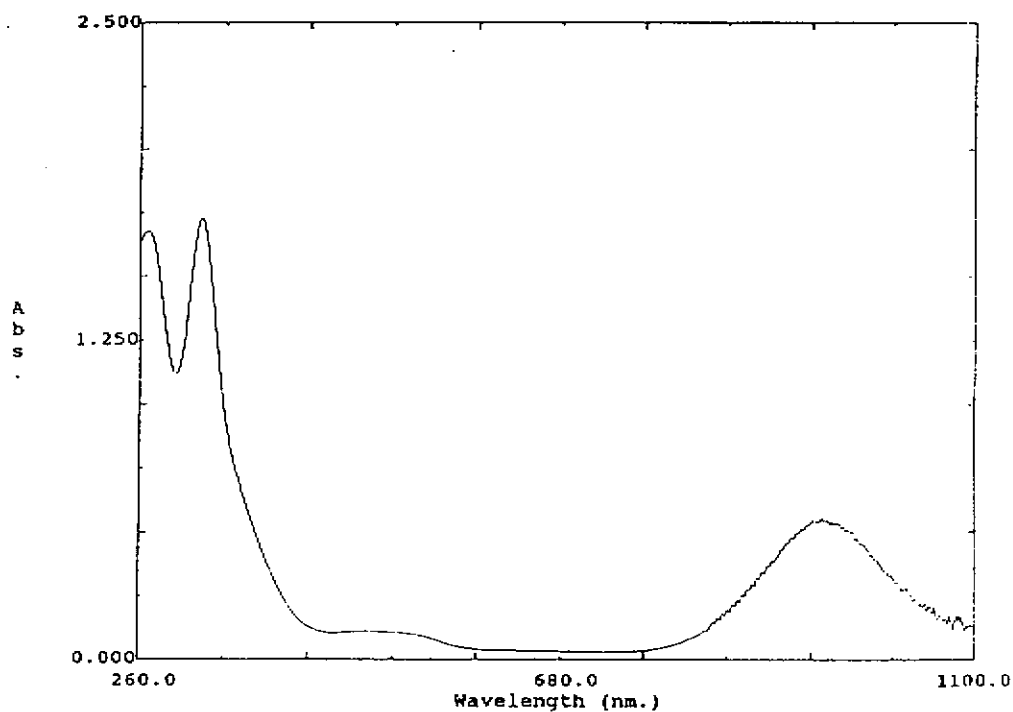


圖 S 二十二、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 1 之溶液紫外-可見光光譜圖

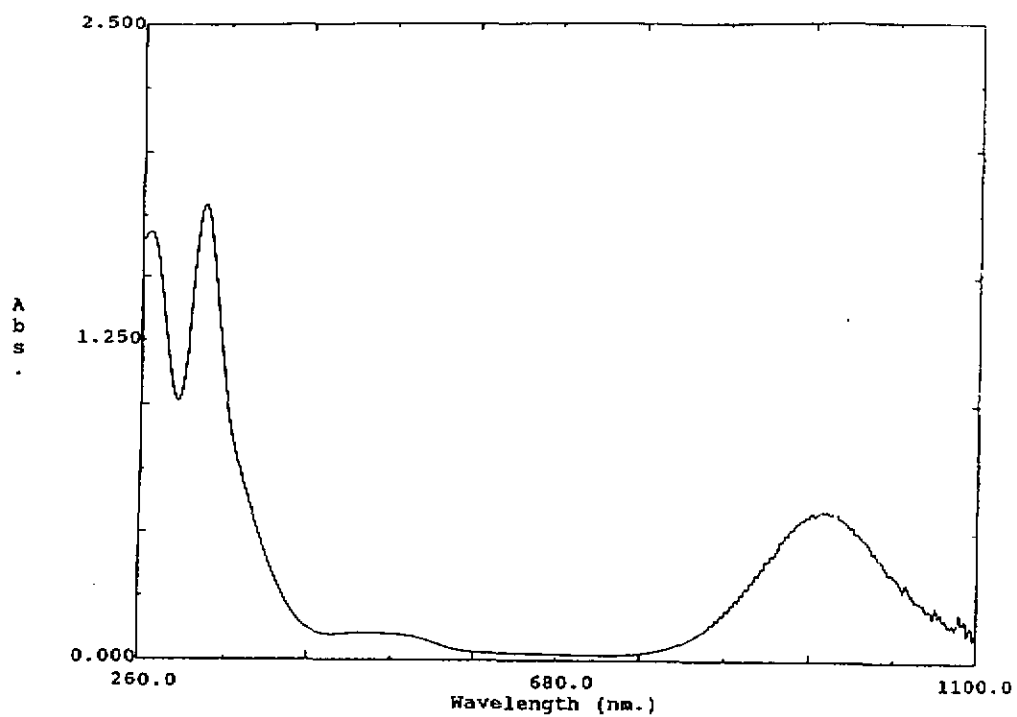


圖 S 二十三、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 之溶液紫外-可見光光譜圖

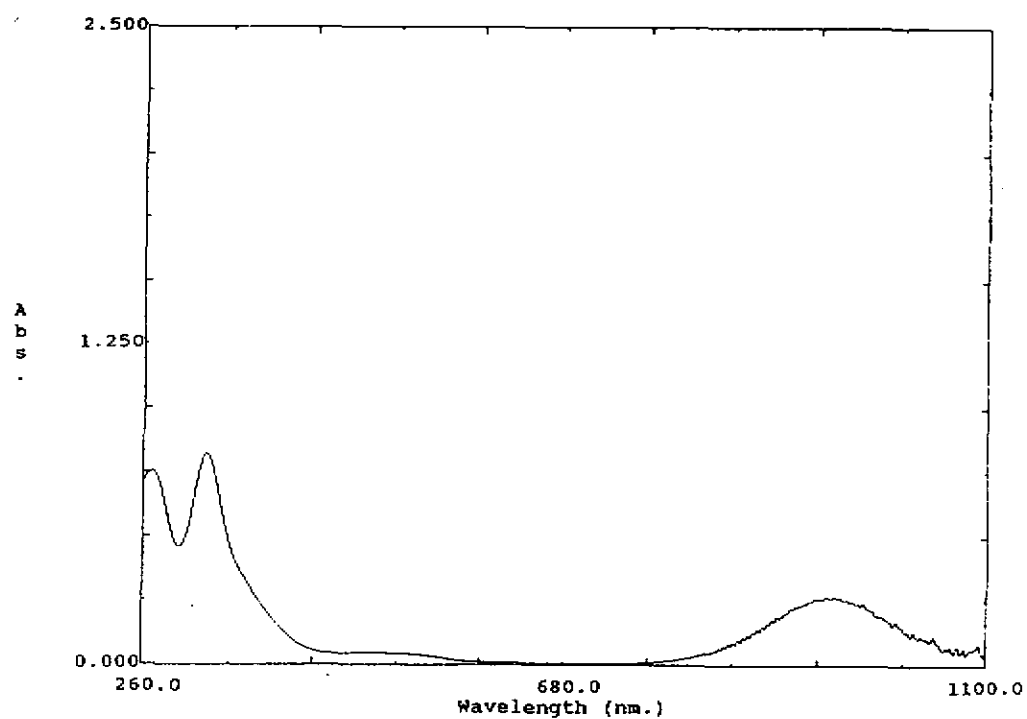


圖 S 二十四、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4 (\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})_3$ 之溶液紫外-可見光光譜圖

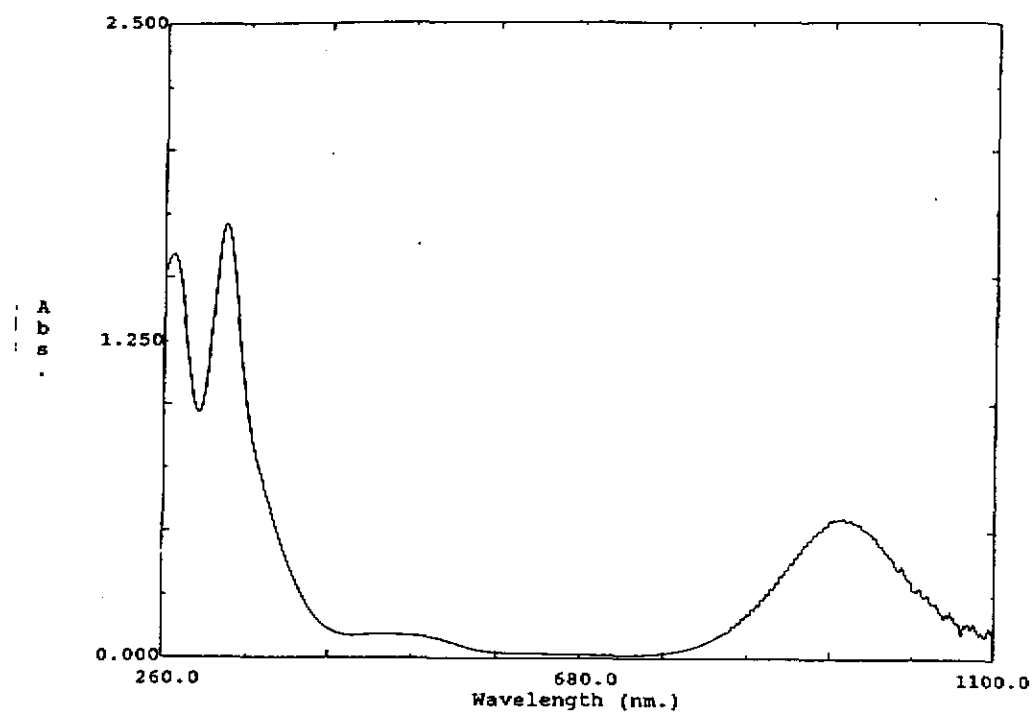


圖 S 二十五、 $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$ 4 之溶液紫外-可見光光譜圖

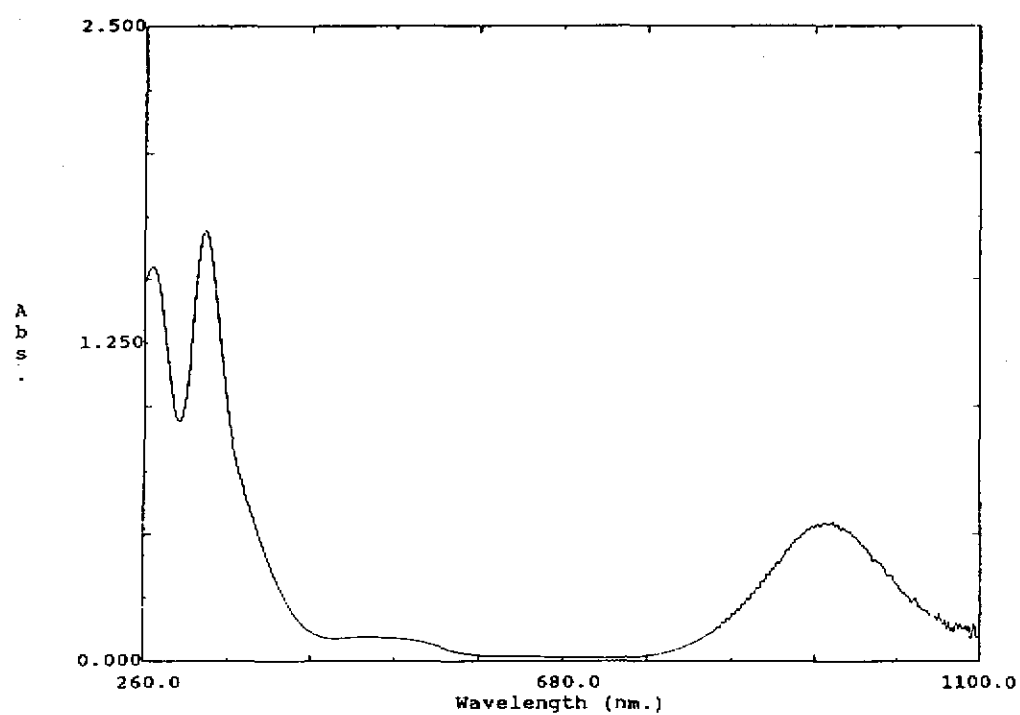


圖 S 二十六、 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 (\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 5 之溶液紫外-可見光光譜圖